



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS
DE HIDALGO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS**

Preparación de nanocristales funcionalizados de $\text{ZrO}_2\text{:Er -Yb}$ y
 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ para aplicaciones fotónicas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
DOCTOR EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A
Tzarara López Luke

A S E S O R E S
Dra. Sandra Bribiesca Vazquez (IIM-U.M.S.N.H)
Dr. Elder de la Rosa Cruz (CIO)

Diciembre 2008

Dedico esta tesis a:

A mi hijo Claudio José que lo amo y a mi esposo Andrés, que siempre me apoyaron para la culminación de este proyecto.

Los amo a los dos.

A mi Mamá Victoria Luque Valdivia.
A mis hermanas Maria, Slava y Svieta y a mi hermano Arturo
A mi sobrinas Andrea, Liuba, y a mi sobrino Armando.
A la familia Christen y Olinda Gracia.

Agradecimientos

Agradezco a CONACYT por su apoyo económico mediante la beca doctoral para poder realizar el doctorado en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM) de la UMSNH por permitirme estudiar en su programa de Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Agradezco al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por permitirme desarrollar parte de mi investigación en sus instalaciones y laboratorios.

Agradezco al Dr. Elder de la Rosa (CIO) por todo su apoyo para realizar mi tesis de doctorado, por apoyarme a crecer cada día en el conocimiento de la óptica y de la nanotecnología y por enseñarme el camino de la ciencia. Agradezco también a la Dra. Sandra Bribiesca Vazquez (IIM) por su apoyo para realizar el doctorado dentro del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y por darme la libertad de desarrollar este tema de la óptica que me ha apasionado.

Gracias al Dr. Elder y a la Dra. Sandra por la fuerza que tienen, y que me han transmitido para poder terminar este estudio y seguir en este camino.

Agradezco a mi comité evaluador del programa de doctorado del IIM, Dr. Gerardo Rosas, Dr. Juan Sarate y Dra. Enna Atenea, por todos sus comentarios en las evaluaciones que me hicieron crecer día a día.

Agradezco al Dr. Pedro Salas (FATA, UNAM) por todo el apoyo que siempre me ha brindado para poder realizar esta investigación, su colaboración ha sido muy importante para poder realizar y concluir el desarrollo experimental presentado en esta tesis. Agradezco también al Dr. Carlos Ángeles-Chavez (IMP) por su apoyo en la caracterización de los materiales ópticos mediante microscopía electrónica que desarrollamos en esta tesis y por darme la oportunidad de trabajar juntos, al Dr. Luis Armando Díaz Torres (CIO) por su apoyo en el conocimiento de la óptica y por su apoyo en realizar el desarrollo experimental y al Lic. Martín Olmos por su gran apoyo dentro del laboratorio de materiales del CIO y por la gran amistad que me ha brindado.

Al Dr. Jin Z. Zhang (UCSC) por permitirme realizar una estancia en su laboratorio, por darme la oportunidad de realizar estudios de frontera en nanotecnología, por su generosidad, entusiasmo y enseñanzas. Agradezco también a los compañeros que coincidimos en el laboratorio del Dr. Zhang: Abraham Wolcott, Tamy Olson y Leo Ceballos.

A mis amigos David Solís, Víctor Romero y Araceli por su amistad y por todo su apoyo para la realización de los experimentos dentro de mi tesis. A mis otros amigos Yunuén, Lore, Miguel, Alma, Debora, Martín, y Josué por su invaluable amistad.

A Carolina Lozoya muy en especial por enseñarme como amar y entender la vida.

Índice	Pags.
Glosario	1
Relación de figuras y tablas	4
Resumen (español)	13
Resumen (inglés)	14
Introducción	15
Objetivos generales	16
Objetivos particulares	16
Capítulo 1. Antecedentes.	
1.1 Introducción	21
1.2 Fotoluminiscencia	22
1.2.1 Procesos radiativos por conversión hacia abajo	22
1.2.2 Fluorescencia por conversión hacia arriba	23
1.3. Lantánidos	25
1.4 Matrices dopadas con lantánidos	26
1.5 Aplicaciones de fósforos dopados con tierras raras	28
1.6 Aplicaciones biomédicas	29
Capítulo 2. Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}^{3+}$ por sol-gel usando CTAB	
2.1 Introducción.	32
2.2 Desarrollo Experimental	33
2.2.1 Síntesis de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$	33
2.2.2 Caracterización estructural y morfológica	35
2.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas.	36
2.3 Resultados	36
2.3.1 Caracterización estructural	36
2.3.2 Caracterización morfológica	43
2.3.3 Mediciones de las propiedades fotoluminiscentes.	45
2.4 Conclusiones	53

Capítulo 3. Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ por sol-gel usando Pluronic-P127.

3.1 Introducción	55
3.2 Desarrollo experimental	56
3.2.1 Síntesis de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$	56
3.2.2 Caracterización estructural y morfología	57
3.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas	57
3.3 Resultados	57
3.3.1 Caracterización estructural	57
3.3.2 Caracterización morfológica	61
3.3.3 Propiedades fotoluminiscentes	63
3.3.4 Tiempos de decaimiento	70
3.4 Conclusiones	76

Capítulo 4. Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ por el método de precipitación usando CTAB y Pluronic P127.

4.1 Introducción	77
4.2 Desarrollo experimental	78
4.2.1 Síntesis de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$	78
4.2.2 Caracterización estructural y morfología	80
4.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas	80
4.3 Resultados	80
4.3.1 Caracterización estructural	80
4.3.2 Caracterización morfológica	86
4.3.3 Propiedades fotoluminiscentes	87
4.4 Conclusiones	94

Capítulo 5. Revestimiento de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ con SiO_2 .

5.1 Introducción	96
5.2 Desarrollo Experimental	96
5.2.1 Revestimiento de SiO_2	
5.2.2 Caracterización estructural, morfológica y propiedades ópticas	97
5.3 Resultados	97
5.3.1 Caracterización estructural	97
5.3.2 Caracterización morfológica	99
5.3.3 Propiedades fotoluminiscentes	105
5.4 Conclusiones	107

Capítulo 6. Conclusiones.

6.1 Conclusiones	108
6.2 Perspectivas a futuro	111

Bibliografía	113
---------------------	------------

Glosario.

Conversión hacia abajo (*down conversion*). Cuando el fotón de emisión tenga menor energía a la de excitación el proceso se llama conversión hacia abajo (downconversión por sus siglas en ingles).

Conversión hacia arriba (*up conversion*) Cuando el fotón de emisión tenga una energía mayor a la de excitación en este caso su proceso se llama conversión hacia arriba (upconversión por sus siglas en inglés). Este fenómeno se genera por transferencia de energía de un ión a otro.

Dopante. Impurezas agregadas a un material puro en pequeñas cantidades con el objetivo de alterar las propiedades de conducción específicas, para usarse en láseres, transistores, etc.

Espectro electromagnetico. El espectro electromagnetico se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como los rayos gamma y los rayos X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio.

Espectro visible. Se denomina espectro visible a la región del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir. A la radiación electromagnética en este rango de longitudes de onda se le llama luz visible o simplemente luz. No hay límites exactos en el espectro visible; un típico ojo humano responderá a longitudes de onda desde 400 a 700 nm

Fluorescencia La emisión es llamada fluorescencia cuando $\tau \leq 10$ ns, es decir que el proceso luminiscente persiste solo si continúa la excitación. Por otro lado si $\tau \geq 10$ ns se tiene fosforescencia, en este caso la emisión de luz puede ser observada aun después de remover la fuente de excitación.

Lantanidos. El nombre de “Lantánido” procede del elemento químico lantano, que suele incluirse dentro del grupo 6 de la tabla periódica, dando un total de 15 elementos, desde el de número atómico 57 (el lantano) al 71 (el lutecio). El lantano aunque se suele incluir en este grupo, no tiene electrones ocupando ningún orbital f, mientras que los catorce siguientes elementos tienen éste orbital 4f parcial o totalmente lleno. Los lantánidos tienen estructuras que facilitan a los estados a ser excitados para lograr los procesos radiativos.

Luminiscencia. Se define como la des-excitación de un átomo, molécula, cristal o polímero que da por resultado la reemisión de la energía absorbida en forma de fotones. Este fenómeno se presenta en cualquier estado de la materia, y puede ocurrir en materiales orgánicos e inorgánicos que en general son llamados fósforos. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, actínidos, cristales iónicos puros, semiconductores, lantánidos o tierras raras.

Micelas. Las moléculas anfifílicas al contacto con el agua se orientan de tal modo que la parte hidrófoba sobresale del nivel del agua encarándose al aire o bien se juntan con las partes hidrófobas de otras moléculas formando burbujas en que las partes hidrófobas quedan en el centro, y los restos solubles en agua quedan entonces en la periferia disueltos en el agua.

Proceso no radiativo. Mecanismo de un electrón no generando emisión electromagnética al relajarse. Esta energía se pierde en forma térmica o en vibraciones resonantes dentro de la red cristalina, en transferencia de energía de un ión a otro ión, etc.

Proceso radiativo. Mecanismo de un electrón generando emisión electromagnética al relajarse.

Quenching. Se refiere a cualquier proceso que haga decrecer la intensidad de la fluorescencia de una sustancia dada. Varios procesos pueden resultar en quenching transferencia de energía.

Radiación Infrarroja IR. Es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitudes de onda va desde unos 700 nanómetros hasta 1 milímetro. Los infrarrojos se pueden categorizar en: infrarrojo cercano (0,78-1,1 μm), infrarrojo medio (1,1-15 μm) e infrarrojo lejano (15-100 μm).

Surfactantes o Tensoactivos. Los surfactantes son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. Los tensoactivos se componen de una parte hidrófoba y un resto hidrófilo, o soluble en agua. Se dice que son *Moléculas anfifílicas*.

Surfactante catiónico. Nombre que se le da a los surfactantes cuando la parte hidrofílica es positiva.

Surfactante no iónico. Los surfactantes no-iónicos se caracterizan por no tener carga en la parte hidrofílica.

Tiempo de decaimiento. El tiempo que tarda un nivel de energía en despoblarse o relajarse de un nivel a otro.

Tierras raras. Los lantánidos también son llamados a tierras raras que se encuentran en forma de óxidos, solo que las tierras raras lo forman 17 elementos ya que se incluye el Escandio (Sc) y la Itria (Y).

Relación de figuras y tablas.

Figura A. Diagrama esquemático del método experimental seguido durante el desarrollo del proyecto doctoral.

Figura 1.1 Diagrama de energías del proceso de luminiscencia.

Figura 1.2 Diagramas de energías para algunos procesos exhibidos por iones de tierras raras por conversión hacia abajo. Las flechas hacia arriba indican absorción del fotón y las flechas hacia abajo indican emisión. Las flechas punteadas significan relajación no radiativa.

Figura 1.3 Mecanismos para producir fluorescencia por el proceso de conversión hacia arriba. Las flechas hacia arriba indican absorción del fotón de bombeo y las flechas hacia abajo indican emisión. Las flechas punteadas significan relajación no radiativa y transferencia de energía.

Figura 1.4 Diagrama de niveles de energía de iones de tierras raras reportados por Dieke.

Figura 1.5 Transiciones asociadas a la generación de luz visible mediante el proceso de conversión hacia arriba y emisión del 1.5 μm al ser excitados con 970 nm.

Figura 2.1 Molécula de CTAB y estructura esquemática de una micela esférica, donde se muestra la cabeza hidrofílica y una cadena hidrofóbica.

Figura 2.2 Esquema del proceso de síntesis de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con CTAB.

Figura 2.3 Tratamiento térmico al que se someten los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, usando pendientes de $5^\circ/\text{min}$ y dos mesetas de 120 min a 300°C y 500°C . Se presenta como ejemplo un recocido (meseta final) a 1000°C por 300 min (5 h).

Figura 2.4 Esquema del arreglo experimental utilizado para la obtención del espectro de emisión generado por el proceso de conversión hacia arriba en los nanocristales de ZrO_2 dopada con tierras raras.

Figura 2.5 Patrones de difracción de rayos X de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ dopados al 0.2mol%; calcinadas a 1000°C durante 5 h, sin dopar, sin surfactante ($R_{\text{mc}}=0$) y con surfactante ($R_{\text{mc}}=0.2$). El pico de difracción marcado con * indica la presencia de la fase tetragonal. t= fase tetragonal y m =fase monoclinica.

Figura 2.6 DRX de los nanocristales $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con diferentes relaciones molares ($R_{\text{mc}}= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) y calcinadas a 1000°C durante 0 minutos. t= fase tetragonal y m =fase monoclinica.

Figura 2.7 Incrementos de la fase tetragonal como función del contenido de CTAB en la síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

Figura 2.8 XRD de las nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ (0.2mol%) con una relacion molar de CTAB $R_{\text{mc}}= 0.2$ a diferentes temperaturas durante 0 minutos. t= fase tetragonal y m =fase monoclinica.

Figura 2.9 FTIR de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$. (a) Con y sin surfactante a diferentes tiempos de calcinado. (b) Diferentes concentraciones de CTAB observando la banda CO_2 .

Figura 2.10 FTIR (a) Diferentes concentraciones de CTAB observando la banda OH. (b) Diferentes temperaturas de calcinado observando la banda CO_2 con $R_{\text{mc}}=0.2$.

Figura 2.11 (a) Micrografía típica de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sintetizadas sin surfactante, calcinadas a 1000°C durante 5h. (b) Distribución de tamaño de partícula para la muestra preparada sin surfactante y calcinada a 1000°C durante 0 minutos.

Figura 2.12 Micrografías de las muestras con CTAB a diferentes concentraciones (a) $R_{mc}=0.6$ y (b) $R_{mc}=1.0$, calcinadas a 1000°C durante 0'.

Figura 2.13 Micrografías de las muestras con CTAB a diferentes temperaturas de calcinado (a) 800°C y (b) 940°C , con sus respectivas graficas de distribución de tamaño de partícula.

Figura 2.14 Micrografías de las muestras preparadas con CTAB usando $R_{mc}=0.2$ y calcinadas a 1000°C durante 5h y 0 minutos y sus respectivas graficas de distribución de tamaño de partícula.

Figura 2.15 Espectro de absorción de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con la relacion molar $R_{mc}=0.2$ y calcinada a 1000°C durante 5 h.

Figura 2.16 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ comparando el efecto del tiempo de calcinado con y sin surfactante sobre la emisión.

Figura 2.17 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados a diferentes relaciones molares de CTAB/ ZrO_2 y calcinados a 1000°C durante 5h.

Figura 2.18 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con diferentes relaciones molares (R_{mc}) y calcinadas a 1000°C durante 0 minutos.

Figura 2.19 Espectro de emisión de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ a diferentes temperaturas de calcinado, con una relación óptima de surfactante $R_{mc}=0.2$ (CTAB/ ZrO_2).

Figura 2.20 Dependencia de la emisión verde integrada en función de la potencia de bombeo para las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con diferentes concentraciones de CTAB y tiempo de calcinado. La pendiente es el número de fotones involucrados en el proceso de conversión hacia arriba.

Figura 2.21 Diagrama propuesto de los niveles de energía del Er mostrando el proceso de conversión hacia arriba.

Figura 3.1 Representación esquemática (a) del copolímero de bloques (b) Polímetro de tres bloques adsorbido en un sólido.

Figura 3.2 Patrones de difracción de Rayos X de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados a diferentes relaciones molares $R_{mp} = \text{Pluronic}/\text{ZrO}_2$ y calcinados a 1000°C durante 0 minutos y 5h, como se indica. t=fase tetragonal y m=fase monoclinica.

Figura 3.3 Patrones de difracción de Rayos X de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ sin surfactante $R_{mp}=0$ y con surfactante $R_{mp}=0.0082$ Pluronic, calcinados a 1000°C durante 5h. t=fase tetragonal y m=fase monoclinica.

Figura 3.4 FTIR de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparadas a diferentes relaciones molares de surfactante y diferentes tiempos de calcinado a una temperatura de 1000°C .

Figura 3.5 FTIR de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ preparadas a $R_{mp}=0$ y $R_{mp}=0.0082$ calcinadas a una temperatura de 1000°C , durante 5h.

Figura 3.6 Micrografías típicas de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ calcinadas a 1000°C (a) $R_{mp}=0.0017$ durante 5h (130 nm) y (b) $R_{mp}=0.0082$, t=5 h, (81 nm) (c) $R_{mp}=0.01$ t=0min (48 nm), y (d) $R_{mp}=0.01$, t= 5 h, (62 nm). Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas (b) y (d).

Figura 3.7 (a) Micrografía de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$, usando la técnica de campo oscuro. y su (b) distribución de tamaño de partícula.

Figura 3.8 Mapeo químico de los átomos de O, Zr y Er en las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, usando $R_{mp}=0.0082$, durante 5h.

Figura 3.9 Espectros de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sintetizadas con diferentes relaciones molares de Pluronic/ ZrO_2 , calcinadas a 1000°C durante 5h.

Figura 3.10 (a) Efecto de la concentración del surfactante P127 y del (b) tipo del surfactante CTAB y Pluronic sobre la intensidad de la emisión.

Figura 3.11 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sintetizadas con diferentes relaciones molares de Pluronic/ ZrO_2 , calcinadas a 1000°C durante 5h y 0'.

Figura 3.12 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, Er-Yb, la fotografía insertada es la emisión de la $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$. La línea negra sólida ($\times 30,000$) corresponde a la emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

Figura 3.13 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ en 1040nm y 1.5mm sin surfactante $R_{mp}=0$ y con surfactante $R_{mp}=0.0082$.

Figura 3.14 Diagrama de los niveles de energía del sistema codopado Er-Yb excitado con una longitud de onda de 970nm.

Figura 3.15 Tiempos de decaimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con diferentes relaciones molares de surfactante (R_{mp}) y tiempos de calcinado. (a) Sin surfactante (trap=26 ms), (b) $R_{mp}=0.0082$, $t=0'$ (trap=38 ms, tlen=48 ms) y (c) $R_{mp}=0.0082$, $t=5$ h (trap=85 ms y tlen=115 ms).

Figura 3.16 Tiempo de decaimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ en 1040 nm y 1.5 mm. El tiempo efectivo t_{eff} para la banda de luz verde (562nm) con surfactante es de

(a) 320 ms, sin surfactante (b) 340 ms, el tiempo para la banda roja (65nm) con surfactante es (c) 420 ms y sin surfactante (c) 395 ms.

Figura 3.17 Tiempo de decaimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ en 1040 nm y 1.5mm. El tiempo efectivo t_{eff} para la banda en 1036 con surfactante es de (a) 825 ms, sin surfactante (b) 680 ms, el tiempo para la banda roja (65 nm) con surfactante es (c) 4.3 ms y sin surfactante (c) 4.3 ms.

Figura 4.1 Esquema del desarrollo experimental para la preparación y caracterización de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ por el método de precipitación.

Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ (2 %mol), preparadas (a) sin surfactante y (b) con surfactante a una relación molar $R_{\text{mp}}=0.3$, preparadas solamente en H_2O . Los picos de difracción marcados con (*) corresponden a los picos característicos de la fase monoclinica y t = fase tetragonal.

Figura 4.3 DRX de la muestra $R_{\text{mp}}=0.0082$ preparados con 50% H_2O y 50% EtOH.

Figura 4.4 DRX de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ preparados por precipitación con diferentes temperaturas en el proceso hidrotermal. Donde m = fase monoclinica y t = fase tetragonal.

Figura 4.5 FTIR de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparadas por el método (a) de precipitación sin lavar a la muestra $R_{\text{mc}_p}=0.2$ y (b) sol-gel lavando la muestra $R_{\text{mc}_s}=0.2$. Estas muestras fueron calcinadas a 1000°C durante 0 minutos.

Figura 4.6 Espectros de infrarrojo de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ en el rango de: **(A)** 900 a 1150 cm^{-1} (a) $R_{\text{mp}}=0$, 100% H_2O , (b) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 100% H_2O , (c) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 50% H_2O y 50% EtOH, (d) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 100% EtOH, (e) $R_{\text{mp}}=0$, 100% EtOH. **(B)** 4000 a 2600 cm^{-1} (a) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 100% H_2O , (b) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 50% H_2O y 50% EtOH,

(c) $R_{mp}=0.0082$, 100% EtOH, (d) $R_{mp}=0$, 100% EtOH. Estos nanocristales fueron preparados a una temperatura hidrotermal de 80°C.

Figura 4.7 FTIR de las muestras de $ZrO_2:Eu$, preparadas con $R_{mp}=0$, 100%EtOH a dos temperaturas hidrotermales (a)140°C y (b) 200°C.

Figura 4.8 Micrografías de las nanopartículas de $ZrO_2:Er$ (a) $R_{mc_p}=0$, con tamaño promedio = 100 nm y (b) $R_{mc_p}=0.6$, un tamaño promedio 60 nm. En la preparación de estas muestras se usó 100% H_2O .

Figura 4.9 Micrografías de las nanopartículas de $ZrO_2:Eu$, sintetizadas con 50% H_2O y 50% EtOH, el tamaño promedio 30nm. Se preparó esta muestra con 50% H_2O y 50% EtOH.

Figura 4.10 Micrografías de las nanopartículas de $ZrO_2:Eu$, (a) $R_{mp}=0.0082$ y 100% H_2O , tamaño promedio 18 nm. (b) $R_{mp}=0.0082$ 50% H_2O y 50% EtOH. Tamaño promedio 23 nm.

Figura 4.11 Micrografías típicas de $ZrO_2:Eu$, $R_{mp}=0.0082$, 100%EtOH, con temperatura hidrotermal de (a) 80°C y (b) 140°C.

Figura 4.12 Micrográficas típicas de $ZrO_2:Eu$ (a) $M_{rp}=0$, 100%EtOH, 80°C y (b) $M_{rp}=0$, 100%EtOH, 200°C.

Figura 4.13 Espectro de emisión de los nanocristales de $ZrO_2:Er$ preparados con una relación molar $R_{mc_p}=0.6$.

Figura 4.14 Área integrada de los espectros de emisión de los nanocristales preparados con $R_{mc}=0$, 0.2, 0.6 y 0.8.

Figura 4.15 Espectro de luminiscencia de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ variando cantidades del surfactante y la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. (a) $R_{\text{mp}}=0$, 100% H_2O , (b) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 100% H_2O , (c) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 50% H_2O -50% EtOH y (d) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 100% EtOH . La Fotografía insertada corresponde a la emisión de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ excitados a 256 nm.

Figura 4.16 Diagrama de los niveles de energía del Eu mostrando las transiciones a las bandas de emisión.

Figura 4.17 Espectros de luminiscencia de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ mostrando el efecto de la temperatura hidrotérmica de la muestra $R_{\text{mp}}=0$, 100% EtOH .

Figura 5.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental para el recubrimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ con SiO_2 .

Figura 5.2 Espectros de infrarrojo de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$. El crecimiento del revestimiento sobre estos nanocristales fue realizado en agua.

Figura 5.3 Espectros de IR de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ sin y con el revestimiento de SiO_2 .

Figura 5.4 Micrografía de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$. El análisis químico se hizo sobre la nanopartícula que se indica con la flecha amarilla.

Figura 5.5 Mapeo químico de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$ agitadas durante 5 h.

Figura 5.6 Microscopía de alta resolución de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$ preparadas en isopropanol.

Figura 5.7 TEM de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparadas por sol-gel con revestimiento de SiO_2 obtenido cuando las nanopartículas de ZrO_2 dopadas están dispersas en agua.

Figura 5.8 (a) TEM de las nanopartículas de SiO_2 obtenido en la síntesis del revestimiento cuando las nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ están dispersas en agua. (b) Nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ inmersas en silica.

Figura 5.9 TEM de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ (a) 0.1ml de TEOS, (b) 0.5ml de TEOS (c) mezcla de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ -recubiertas con SiO_2 y nanopartículas de SiO_2 .

Figura 5.10 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$. El revestimiento fue preparado en agua.

Figura 5.11 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu-SiO}_2$. El revestimiento fue preparado en agua.

Tabla 2.1 Composición de la fase, tamaño del cristalito y parámetros de red de la $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sintetizada con CTAB/ ZrO_2 ($R_{mc}=0.2$) calcinada a diferentes temperaturas durante 0 minutos. Todos los datos fueron calculados por el método de Rietveld.

Tabla 3.1 Fases cristalinas, tamaño del cristal y de partícula para muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y para las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ preparadas con diferentes relaciones molares Pluronic P127/ ZrO_2 , calcinadas a 1000°C durante 0 minutos y 5h.

Tabla 3.2 Tamaño de partícula y tiempo de decaimiento fluorescente en función del Pluronic-P127 y tiempo de calcinado de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

Resumen

Se prepararon nanocristales fotoluminiscentes de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ por el método de sol-gel y precipitación usando dos tipos de surfactantes, el CTAB catiónico y el Pluronic P127 no iónico. La estructura cristalina resultante depende de la temperatura de calcinado y del tipo de ion dentro de la estructura de la zirconia. Se prepararon nanocristales de tamaño promedio desde 30 hasta 90 nm por el método de sol-gel y nanocristales de 18 nm hasta 50 nm por el método de precipitación. Al utilizar CTAB, la mejor señal emitida en el visible, centrada en 550 nm, fué obtenida de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ utilizando una relación molar $\text{CTAB/ZrO}_2=0.2$. En este caso se incrementó la emisión fotoluminiscente en un 300% con respecto a la muestra preparada sin utilizar surfactante. Al utilizar Pluronic, la mejor señal emitida fue obtenida con los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados a una relación molar $\text{Pluronic/ZrO}_2=0.0082$. En este caso se incrementó en un orden de magnitud la señal emitida en luz verde con respecto a la muestra sin surfactante. En el caso de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ se incrementaron otras bandas como es la emisión en 654 nm, en 1040 nm, y la banda en 1.5 μm en aproximadamente un 80%. Los resultados mostraron que los OH's contenidos en las muestras, que tienen bandas de absorción centradas en 3600-3800 cm^{-1} , son los que afectan más a las propiedades ópticas y no el tamaño de la nanopartícula o la estructura cristalina. Para mejorar la biocompatibilidad y las propiedades ópticas, se revistieron con SiO_2 los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$, preparados con el método sol-gel y precipitación, respectivamente. Se incrementó la señal emitida en un 100% para los nanocristales preparados de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, debido a que la silica pasiva los defectos de la superficie. La luminiscencia de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ disminuyó en un 30%, siendo esto probablemente debido a que la capa de sílica absorbe la longitud de onda de excitación UV, la cual es diferente a la longitud de onda de excitación del Er (IR). También puede ser posible que el decremento de la luminiscencia dependa del grosor del revestimiento de SiO_2 .

Abstract

We discuss the preparation of photoluminescent nanocrystals of $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ and $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ using the sol-gel and precipitation methods with two kinds of surfactants, cationic CTAB and non-ionic Pluronic. The resulting crystalline structure depends on the annealing temperature and the kind of the ion doped zirconium. The prepared nanocrystals average in size from 30 to 90nm using the sol-gel method and from 18 to 50nm using the precipitation method. When using CTAB cationic surfactant, the highest photoluminescence emission was obtained (centered at 550nm) with $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ nanocrystals using a molar ratio of $\text{CTAB}/\text{ZrO}_2=0.2$. In this case the photoluminescence emission was increased 300% with respect to the sample prepared without surfactant. When using Pluronic non-ionic surfactant, the highest photoluminescence emission was obtained also with $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ nanocrystals, prepared with a molar ratio of $\text{Pluronic}/\text{ZrO}_2=0.0082$. In this case the photoluminescence emission was increased one order of magnitude with respect to the sample prepared without surfactant. Regarding the $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ nanocrystals the photoluminescence emission (centered at 654nm, 1040nm, and $1.5\mu\text{m}$) was increased proximally 80%. Results show that the OH's remnants, that present light absorption bands at $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, do affect optical properties, while nanoparticle size and crystalline structure show little effect on the resulting optical properties. $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ and $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ nanoparticles, prepared by sol-gel and precipitation respectively, were coated with SiO_2 to improve biocompatibility (eg. for medical applications). In the case of shelled $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ nanoparticles the photoluminescence emission increase 100%, most probably due to the SiO_2 surface passivation. However, for the shelled $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ nanocrystals the photoluminescence emission decreased 30%, probably due to the fact that the SiO_2 coating absorbs light within these nanoparticle's excitation wavelength (in the UV range, as opposed to the $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ nanoparticles which use an excitation wavelength within the IR range). It is also possible that the thickness of the SiO_2 layer influences the photoluminescence emission intensity.

Introducción

La zirconia o dióxido de zirconio (ZrO_2) es un material con baja energía fonónica (470 cm^{-1}), alto índice de refracción, y es química y térmicamente estable [1]. Se ha demostrado que las nanopartículas de ZrO_2 son excelentes soportes de tierras raras a fin de producir emisión de luz en la región visible del espectro [2-6]. La baja energía fonónica permite la interacción entre iones y en general los fenómenos cooperativos que dan lugar a la generación de luz visible vía el proceso de conversión hacia arriba (up-conversion, por sus siglas en inglés). El proceso de conversión hacia arriba puede describirse como la generación de fotones de mayor energía (ultravioleta, UV ó visible VIS) en un material cuando éste es excitado con una fuente de fotones de baja energía (generalmente IR). Quizá una de los mayores beneficios de dicho proceso es que se usa baja energía para generar emisión de alta energía. Se tienen varias ventajas tecnológicas aplicables a pantallas, sensores de temperatura, etc. Otras alternativas para el uso de este proceso radica en el área biológica, como es el caso de las bioimágenes [7]. El estudio del proceso por conversión hacia arriba generado por los iones de las tierras raras como son Er, Yb-Er dopados con ZrO_2 ha sido de mucho interés para los investigadores debido a sus intensas emisiones [8, 9]. En el caso de las nanopartículas de ZrO_2 se produce una emisión en las regiones de luz verde, rojo y azul del espectro visible, dependiendo de la composición, de la nanoestructura y la interacción de los iones de tierras raras existentes dentro de la misma. Con estas propiedades mencionadas, las nanopartículas de ZrO_2 dopada tienen un gran potencial en aplicaciones en óptica, como es en cristales cerámicos, iluminación y aplicaciones biológicas. Por la importancia de estos nanocristales y de la potencial aplicación en diferentes campos es importante estudiar este óxido a fin de tener mejor control de sus propiedades.

El proyecto de tesis doctoral reportado en este documento consiste precisamente en el estudio sistemático de las propiedades luminiscentes en función de las parámetros físicos de los nanocristales de ZrO_2 dopados con Er^{3+} , Yb- Er^{3+} y Eu^{3+} . Este estudio consiste en investigar el efecto de dos métodos de síntesis; *sol-gel* y *precipitación*. En la síntesis por estos métodos se introdujeron dos tipos de surfactantes; el catiónico (CTAB)

y el no iónico (Pluronic P-127), variando sus concentraciones, así como la temperatura y el tiempo de calcinado. A su vez se estudió el efecto que tanto del método de síntesis como el surfactante usado tienen sobre el tamaño y dispersión del nanocrystal, residuos orgánicos y la estructura cristalina resultante. De la misma forma estudiamos como afectan estos parámetros la luminiscencia. Más aún, a fin de pasivar la superficie del nanocrystal y reducir los defectos que determinan la fluorescencia, se depositó un revestimiento de SiO_2 a varias de las nanopartículas, formando una partícula del tipo núcleo-recubrimiento. Además, este recubrimiento hace biocompatible el nanocrystal tanto por la no toxicidad del SiO_2 como por su capacidad para fijar una molécula orgánica.

Los objetivos generales del proyecto doctoral son:

- (a) Implementar la metodología para la síntesis de nanocristales de ZrO_2 dopadas con tierras raras, con control de forma, estructura cristalina y tamaño del cristal.
- (b) Implementar la metodología para la funcionalización de los nanocristales preparados.
- (c) Estudiar el efecto del proceso de fabricación de los nanocristales funcionalizados en la eficiencia de emisión fotoluminiscente.

Objetivos particulares de la tesis:

- (a) Estudio de la morfología, estructura cristalina y tamaño de las nanopartículas sintetizadas por sol-gel a diferentes tratamientos térmicos usando el surfactante CTAB de tipo catiónico y el Pluronic P127 de tipo no-iónico.
- (b) Estudio de la morfología, estructura cristalina y tamaño de las nanopartículas sintetizadas por precipitación usando el surfactante de tipo catiónico y el no-iónico (CTAB y Pluronic).
- (c) Estudio de la funcionalización de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ al ser revestidas con SiO_2 .
- (d) Estudio de la fotoluminiscencia de las nanopartículas sintetizadas.

En la Figura A se muestra un diagrama esquemático del desarrollo experimental seguido en el avance de este proyecto.

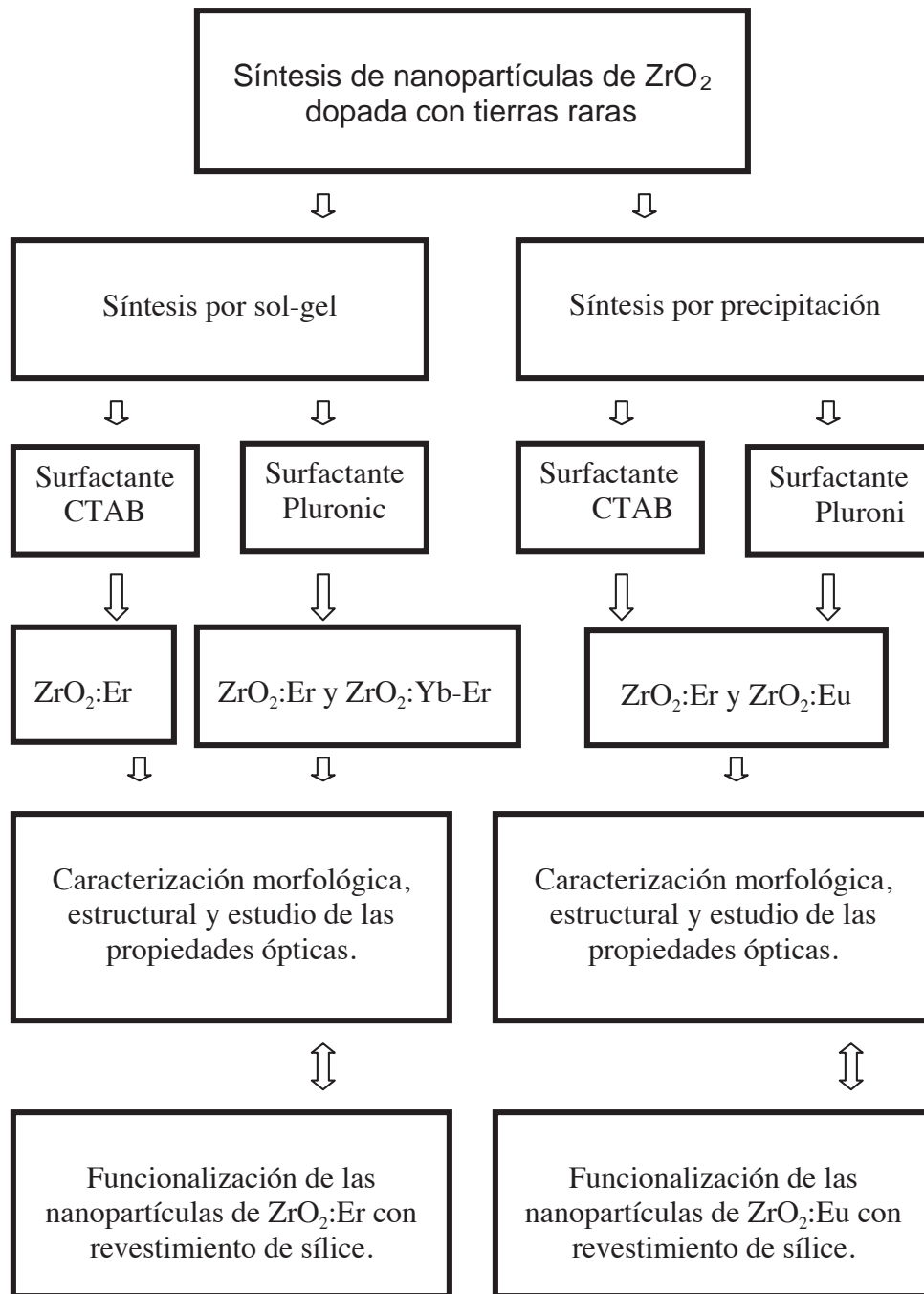


Figura A. Diagrama esquemático del método experimental seguido durante el desarrollo del proyecto doctoral.

El presente documento contiene los resultados obtenidos del proyecto doctoral y su distribución de la siguiente forma.

En el *Capítulo 1* se presentan los conceptos fundamentales de los procesos radiativos de los lantanidos (i.e. tierras raras) en diferentes matrices y de sus aplicaciones, como una introducción general a los conceptos básicos de nuestra investigación. En el *Capítulo 2* presentamos el efecto del surfactante catiónico CTAB sobre la eliminación de compuestos orgánicos, la morfología, el tamaño de partícula, su estructura cristalina y propiedades fotoluminiscentes de las nanopartículas de ZrO_2 dopadas con Er preparados por el método sol-gel. En el *Capítulo 3* presentamos el estudio del efecto del surfactante Pluronic- P127 no-iónico en un sistema dopado $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y codopado $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ sobre la eliminación de los compuestos orgánicos, la morfología, el tamaño de partícula, la estructura cristalina y la fotoluminiscencia. En este capítulo también presentamos el estudio del *tiempo de decaimiento* en función del tamaño de la nanopartícula y del efecto de los residuos orgánicos debidos al método sol-gel. En el *Capítulo 4* explicamos el estudio de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ sintetizada por precipitación usando Pluronic P127. En este mismo capítulo se describen las propiedades fotoluminiscentes por conversión hacia arriba y hacia abajo de las nanopartículas $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ respectivamente, en función de sus propiedades estructurales y morfológicas. En el *Capítulo 5* explicamos el estudio de la funcionalización con revestimiento de SiO_2 sobre las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y Eu. Finalmente en el *Capítulo 6* se presentan las conclusiones del trabajo realizado.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente proyecto se reportaron en dos artículos ya publicados, uno aceptado, uno en proceso de revisión y uno más en preparación, mismos que se listan a continuación:

1. **Lopez-Luke, T.**; De la Rosa, E.; Solis, D.; Salas, P.; Angeles-Chavez, C.; Montoya, A.; Diaz-Torres, L. A.; Bribiesca, S. Effect of the CTAB concentration on the upconversion emission of $\text{ZrO}_2\text{:Er}^{3+}$ nanocrystals, *Optical Materials* **2006**, 29, 31.
2. **Lopez-Luke, T.**; De la Rosa, E.; Salas, P.; Angeles-Chavez, C.; Diaz-Torres, L. A.; Bribiesca, S. Enhancing the Up-Conversion Emission of $\text{ZrO}_2\text{:Er}^{3+}$ Nanocrystals

prepared by a Micelle Process *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 17110.

3. C. Angeles-Chavez, P. Salas, **T. López-Luke**, E. de la Rosa. Solid solution in the $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system by HAADF-STEM and HRTEM studies. *Materials Characterization*. (Aceptado 2008).
4. D. Solis, **Lopez-Luke, T.**; De la Rosa, E.; Salas, P.; Angeles-Chavez, C. “Surfactant effect on the upconversion emission and decay time of $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ nanocrystals” *J. of Luminescence* (aceptado).
5. En preparación “Effect of the ratio $\text{H}_2\text{O/EtOH}$ on the morphology and photoluminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ ” nanophosphor.

Como parte de mi formación doctoral realicé una estancia de investigación (2006-2007) en la Universidad de California en Santa Cruz (UCSC, USA) trabajando en el grupo del Dr. Jin Z. Zhang en colaboración con el Dr. Elder de La Rosa. Durante esta estancia me enfoqué en el estudio de películas de TiO_2 dopadas con N y funcionalizadas al revestir la titania con nanopartículas de CdSe, para aplicaciones fotovoltaicas. Con este trabajo se adquirió conocimiento sobre los métodos de funcionalización con revestimientos sobre óxidos, que son parte de los objetivos de la tesis. Con esta experiencia además de enriquecer mi formación doctoral me sirvió para aplicarlo en nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y revestirlas con SiO_2 , procedimiento que se explica en el Capítulo 5 de esta tesis. No presentaré información detallada de los resultados obtenidos en la estancia debido a que los objetivos de la tesis se establecieron solamente sobre nanopartículas de ZrO_2 dopadas con tierras raras. Sin embargo los resultados de esa investigación en UCSC dieron lugar al artículo siguiente, con una patente asociada en proceso de trámite:

Lopez-Luke, T.; Wolcott, A.; Xu, L. P.; Chen, S. W.; Wcn, Z. H.; Li, J. H.; De La Rosa, E.; Zhang, J. Z. “Nitrogen-doped and CdSe quantum-dot-sensitized nanocrystalline TiO_2 films for solar energy conversion applications”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*, p. 1282.

Capítulo 1.

Antecedentes

1.1 Introducción.

1.2 Fotoluminiscencia

1.2.1 Procesos radiativos por conversión hacia abajo.

1.2.2 Fluorescencia por conversión hacia arriba.

1.3. Lantánidos.

1.4 Matrices dopadas con lantánidos.

1.5 Aplicaciones de fósforos dopados con tierras raras.

1.6 Aplicaciones biomédicas.

1.7 Bibliografía.

Introducción

Existen materiales que pueden absorber cierto tipo de energía y convertirla en radiación electromagnética que usualmente esta entre los rangos del infrarrojo (IR), luz visible, y luz ultravioleta (UV). Estos procesos son llamados *luminiscencia*, término dado por primera vez por Eilhard Wiedemann en 1888 [10, 11]. La luminiscencia se define como la des-excitación de un átomo, molécula, cristal o polímero que da por resultado la reemisión de la energía absorbida en forma de fotones. Este fenómeno se presenta en cualquier estado de la materia, y puede ocurrir en materiales orgánicos e inorgánicos que en general son llamados fósforos. En la mayoría de los sólidos inorgánicos la luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, actínidos, cristales iónicos puros, semiconductores, lantánidos o tierras raras. Existen varios casos particulares del fenómeno de luminiscencia, como por ejemplo: la Fotoluminiscencia, la catodoluminiscencia, la radioluminiscencia, la bioluminiscencia, la triboluminiscencia, etc. Estos se distinguen según el tipo de energía de excitación usada para estimular la emisión [12]. La fotoluminiscencia, que es el caso de nuestro interés, es la luminiscencia o señal luminiscente producida por un material después de haber sido excitado con luz. La emisión de un material luminiscente es clasificada en fluorescencia o fosforescencia dependiendo del tiempo que tarda en des-excitarse un átomo que previamente a sido excitado. Este tiempo es denominado *tiempo de vida* (τ). La emisión es llamada fluorescencia cuando $\tau \leq 10$ ns, es decir que el proceso luminiscente persiste solo si continúa la excitación. Por otro lado si $\tau \geq 10$ ns se tiene fosforescencia, en este caso la emisión de luz puede ser observada aun después de remover la fuente de excitación [13].

Existen otros materiales que después de haber sido irradiados se mantienen excitados por tiempos muy largos, y solo se des-excitan después de que se les entrega la energía necesaria para remover los electrones atrapados. Cuando esta energía entregada es en forma térmica el fenómeno se le conoce como luminiscencia térmicamente estimulada o también termoluminiscencia. Cuando la energía entregada es vía una señal óptica o luminiscente el fenómeno se le conoce como luminiscencia ópticamente

estimulada. En este capítulo se describirá solamente la fotoluminiscencia, que es el tipo de luminiscencia estudiado en esta tesis.

Fotoluminiscencia.

Físicamente la luminiscencia puede ser explicada por la excitación de electrones en estado base a un estado excitado, o de banda de valencia a la banda de conducción. Cuando el electrón regresa de su estado original al estado base la energía ganada durante la excitación es liberada mediante la emisión de un fotón pero de una frecuencia mas baja con respecto a la de excitación, es decir hay una pérdida de energía. La Figura 1.1 muestra un diagrama de energía con los fenómenos mencionados. Cuando el fotón es de menor energía de excitación el proceso se llama conversión hacia abajo (downconversión por sus siglas en ingles). Pero también puede ocurrir que el fotón tenga una energía mayor de excitación en este caso su proceso se llama conversión hacia arriba (upconversión por sus siglas en inglés). Este concepto fue tratado matemáticamente por primera vez por Hippel en 1936 y después ampliado por Seitz en 1939. Estos dos procesos los explicaremos con detalle mas adelante es este capítulo. El electrón en estado excitado puede relajarse en forma no radiativa a un estado metaestable (línea punteada de la Figura 1.1). La relajación no radiativa es producida por la resonancia con los fonones de la red o por interacción entre iones por medio de un proceso de transferencia de energía. Posteriormente, el electrón se relaja hasta el estado base emitiendo un fotón con una frecuencia menor a la del fotón que produjo la excitación. En general el proceso de fotoluminiscencia se puede describir matemáticamente mediante las “ecuaciones de razón”[14], que por el sistema mostrado en la Figura 1.1, quedan descritos de la siguiente forma.

Procesos radiativos por conversión hacia abajo.

El proceso de conversión hacia abajo consiste en la generación de fotones de menor energía a los fotones de excitación. Este proceso puede ser una relajación directa del estado excitado al estado base como se muestra en la Figura 1.2a, o bien el electrón en el estado excitado se relaja a un estado intermedio en forma no radiativa desde donde se relaja al estado base produciendo un foton de menor energía, ver la Figura 1.2b. Es

posible que la relajación radiativa sea entre el estado excitado y el estado intermedio, y la relajación al estado base sea no radiativa. También es posible que tanto la relajación al estado intermedio como el estado base sean radiativos en cuyo caso $E_{13}=E_{32}+E_{21}$, donde E_{13} es la energía entre el nivel 1 y 3, E_{32} es la energía entre nivel 3 y el nivel 2 y E_{21} es la energía entre el nivel 2 y el nivel base. Algunos de los mecanismos como es la relajación cruzada mostrada por las líneas punteadas de la Figura 1.2c producen el proceso de conversión hacia abajo involucrando dos tipos de iones I y II. Este mecanismo consiste en que la energía del ión excitado es transferida del ión I al ión II en forma no radiativa. El ión II vuelve al estado base emitiendo un fotón de menor energía del de excitación. Al mismo tiempo el ión I en el estado excitado 2 puede relajarse al estado base ya sea en forma radiativa o no. Los iones de tierras raras más estudiados que generan luz visible por conversión hacia abajo son Eu, Tm y Tb, Sm, Dy, Ce, etc [5, 15-19].

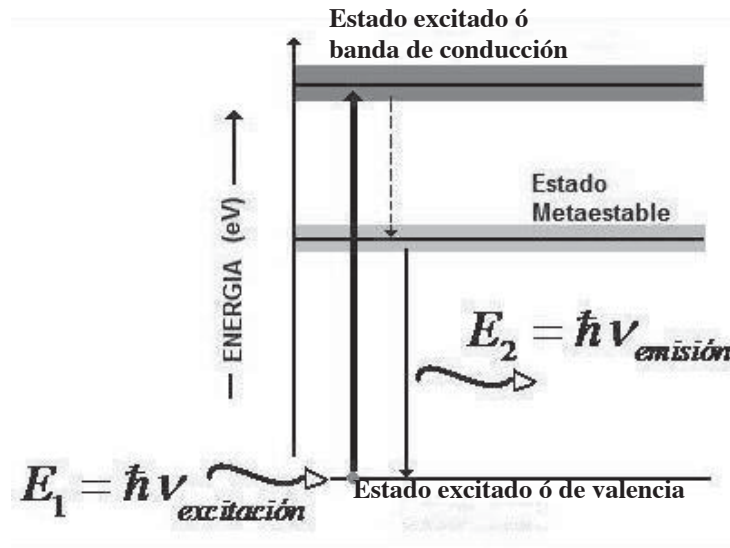


Figura 1.1. Diagrama de energías del proceso de luminiscencia.

Fluorescencia por conversión hacia arriba.

Actualmente han recibido una especial atención los materiales dopados con tierras raras, que presentan emisión de luz en el rango visible por el proceso de conversión hacia arriba (UPC), por sus siglas en inglés) [20-22]. Este proceso está basado en la absorción de fotones de baja energía típicamente en el infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) para producir fotones de mayor energía típicamente en el espectro visible.

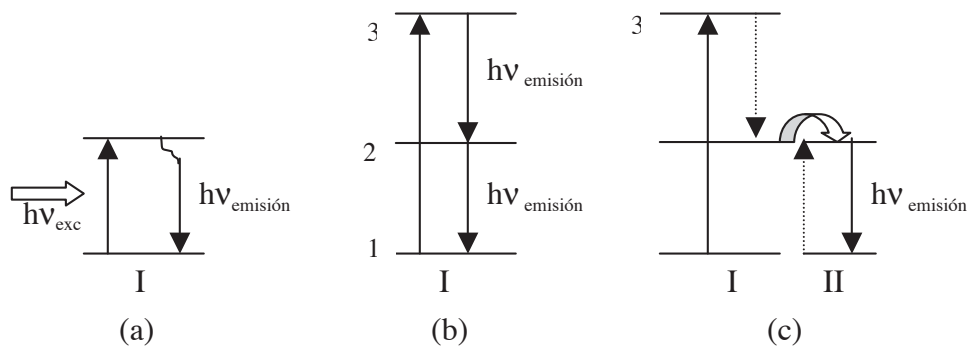


Figura 1.2 Diagramas de energías para algunos procesos exhibidos por iones de tierras raras por conversión hacia abajo. Las flechas hacia arriba indican absorción del fotón y las flechas hacia abajo indican emisión. Las flechas punteadas significan relajación no radiativa.

Los procesos más comunes que generan este proceso son: Absorción secuencial de dos fotones por el mismo ión (*ESA=Excited-state absorption*), véase Figura 1.3a, Transferencia de energía de un ión a otro (*ETU=Energy transfer up-conversión*) Figura 1.3b. Como se muestra en la Figura 1.3b el ión excitado puede relajarse a un estado intermedio por acoplamiento fonónico y desde ahí puede promoverse a un estado superior desde donde se relaja al estado base emitiendo un fotón con el doble de energía del bombeo o simplemente se relaja al estado base en forma radiativa o no radiativa. Otros de los mecanismo para producir UPC's el proceso de avalancha, mismo que se muestra en la Figura 1.3c y d. Este proceso se genera cuando el haz de excitación o de bombeo no tiene suficiente energía para poblar el nivel 2 desde el estado base. Sin embargo hay una fuerte absorción del bombeo ESA desde el nivel 2 para pasar al nivel 3. Si por alguna razón el nivel intermedio 2 llega a poblarse, este absorbe el fotón de bombeo y promueve al electrón excitado desde donde se relaja al estado base emitiendo un fotón de mayor energía que el bombeo al nivel 3. La población del nivel 2 se debe a dos mecanismos. El primer mecanismo es debido a una débil excitación desde el nivel 1 involucrando acoplamiento fonónico. La Figura 1.3c muestra como es originado este nivel desde un estado fonónico (línea punteada). El segundo mecanismo consiste en la relajación cruzada (*Cross Relaxation*, (CR) por sus siglas en inglés) en el nivel 3. Parte de la población en el nivel 3 se relajó en forma no radiativa y la energía es transferida a otro ión promoviendo un electrón al estado base al nivel 2, véase Figura 1.3d. Como efecto de

esto, ambos iones resultan en el nivel 2. Entonces un electrón excitado al nivel 3 produce dos electrones en el nivel 2 que a su vez serán promovidos al nivel 3 y producirá un electrón en el nivel 2 generando el proceso de avalancha. Por lo tanto el nivel 3 es poblado por el proceso de relajación cruzada y por una fuerte absorción del estado excitado, incrementando la fluorescencia grandemente. Las tierras raras más estudiadas que generan luz visible mediante estos procesos de conversión hacia arriba son Er, Yb, Tm, Ho [4, 23, 24].

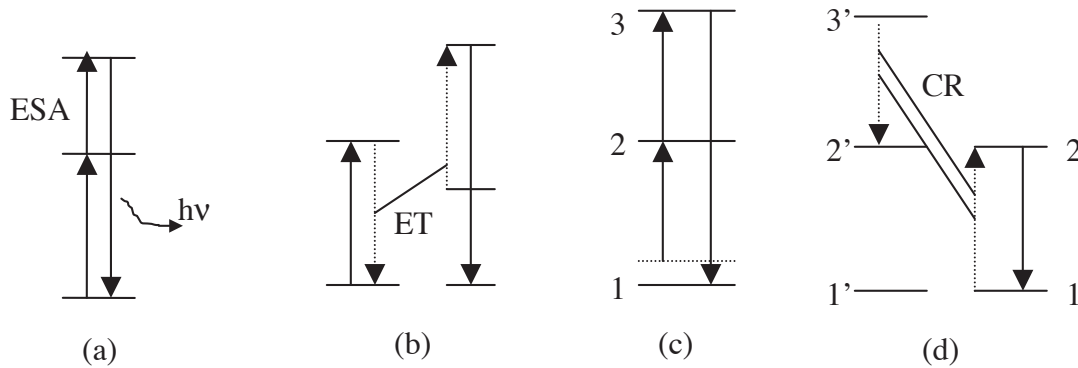


Figura 1.3 Mecanismos para producir fluorescencia por el proceso de conversión hacia arriba. Las flechas hacia arriba indican absorción del fotón de bombeo y las flechas hacia abajo indican emisión. Las flechas punteadas significan relajación no radiativa y transferencia de energía.

Lantánidos.

El nombre de “Lantánido” procede del elemento químico lantano, que suele incluirse dentro del grupo 6 de la tabla periódica, dando un total de 15 elementos, desde el de número atómico 57 (el lantano) al 71 (el lutecio). Los lantánidos también son llamados a tierras raras que se encuentran en forma de óxidos, solo que las tierras raras lo forman 17 elementos ya que se incluye el Escandio (Sc) y la Itria (Y). El lantano aunque se suele incluir en este grupo, no tiene electrones ocupando ningún orbital f, mientras que los catorce siguientes elementos tienen éste orbital 4f parcial o totalmente lleno. Los lantánidos tienen estructuras que facilitan a los estados a ser excitados para lograr los procesos radiativos. Los más usados son los que tienen un estado de oxidación +3 y sus niveles de energía electrónicos están en el orbital 4f, los cuales son característicos de estas tierras raras. Estos han sido ampliamente estudiados por Dieke [25] y otros [26],

véase Figura 1.4. Estos niveles no son afectados por el medio ambiente que los rodea, ya que están cubiertos por los electrones $5s^2$ y $5p^6$. Las transiciones en $4f$ son muy cercanas y exhiben múltiples estructuras derivadas de las interacciones electrónicas, emitiendo desde los niveles de energía excitados múltiples canales radiativos. Bajo condiciones controladas se pueden generar los estados de oxidación +2 como en el caso de Eu y el Sm, los cuales tienen un electrón extra ocupado en el orbital $5d$. En este caso se pueden generar transiciones de $5d-4f$ que son 10^6 veces más intensas que las $f-f$ generando emisiones desplazadas hacia el azul.

Matrices dopadas con lantanidos.

Se han estudiado diferentes matrices como son Y_2O_3 , $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), YVO y $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopadas con tierras raras o iones activos que generan procesos de conversión hacia arriba o hacia abajo, como son Yb y Eu [21, 23, 27-29]. Cuando un ión de tierra rara se encuentra inmerso en un sólido, la interacción con los iones de la matriz produce perturbaciones en el ión debido al campo cristalino. Las evidencias mas notables de la interacción ión activo-red son:

- ❑ La presencia de líneas espectrales que no existen en los espectros del ión libre y que se originan de transiciones permitidas por la interacción ión-red.
- ❑ La dependencia con la temperatura, tanto de la posición de los niveles de energía como del ancho de la banda.
- ❑ Se producen transiciones no radiativas que son explicadas por la interacción del ión con la energía fonónica de la red cristalina. Puede ocurrir que el ión en estado excitado se relaje a un estado de menor energía por acoplamiento fonónico.

Recientemente se ha incrementado el interés en el estudio del dióxido de zirconio (ZrO_2) dopado con tierras raras para producir emisión fotoluminiscente en el rango visible del espectro [18, 24, 30, 31]. Esta matriz tiene una energía fonónica de 470 cm^{-1} que es baja comparada con la presentada por el YAG (850 cm^{-1}) [32] y el Y_2O_3 (597 cm^{-1}) [33]. Con la baja energía fonónica se promueven fenómenos cooperativos entre iones y se incrementa el número y las probabilidades de transiciones radiativas en las muestras dopadas con tierras raras, ya que se necesitan un mayor número de fonones para producir

transiciones no radiativas que con el YAG o Y_2O_3 . Por ejemplo se tienen las transiciones observadas en el Er para producir emisión en 548 nm y 1.5 μm como se muestran en la Figura 1.5. Los iones de Er van desde el estado base al estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) al ser excitados con fotones de 970 nm. La población decae parcialmente al nivel intermedio excitado $^4\text{I}_{13/2}$ de manera no radiativa desde donde decaen al estado base produciendo emisión en 1.5 μm . Parcialmente la población decae en forma no radiativa al estado base transfiriendo su energía al ión vecino excitado, promoviéndolo al nivel excitado $^4\text{F}_{7/2}$. Cuando este nivel $^4\text{F}_{7/2}$ es poblado, se presentan procesos de relajación multifonónica consecutiva, poblando los niveles $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$, relajándose al estado base para producir la emisión verde característica del Er. Para que no se produzca esta emisión se tendrá que reducir la promoción al estado $^4\text{F}_{7/2}$ lo que se logra promoviendo la relajación en forma no radiativa del nivel $^4\text{I}_{11/2}$ al nivel $^4\text{I}_{13/2}$. Esta relajación no radiativa entre estos dos niveles se genera mas fácilmente con el YAG. Esto es debido a que el *gap* de energía entre los niveles $^4\text{I}_{11/2}$ y $^4\text{I}_{13/2}$ es de 3250 cm^{-1} (ver Figura 1.5) por lo que se necesitan $4=3250 \text{ cm}^{-1}/850 \text{ cm}^{-1}$ fonones en el caso del YAG, mientras que para la ZrO_2 se necesitan $7=3250 \text{ cm}^{-1}/470 \text{ cm}^{-1}$ fonones, para lograr el acoplamiento y se relajen en forma no radiativa.

Se han obtenido diferentes emisiones en la región visible del espectro con nanocristales de ZrO_2 dopados con diferentes iones en tierras raras al ser excitadas con luz ultravioleta o luz infrarroja, vía el proceso de conversión hacia abajo y hacia arriba, respectivamente [5, 9, 34]. En los últimos años se ha estudiado la luminiscencia por conversión hacia arriba de la ZrO_2 dopada con tierras raras para incrementar su eficiencia, optimizando la concentración del ión activo y un sensibilizador, controlando el efecto del tamaño de la nanopartícula. Se ha obtenido emisión verde y roja de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ producidas por el proceso de conversión hacia arriba, y estos han sido obtenidos en función de la concentración del ión y de la longitud de onda de excitación [6, 18]. Más aún, se ha obtenido una fuerte emisión verde con nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ y una emisión azul en función de la concentración del ión Yb^{3+} [4][35], así como la emisión azul con nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Tm}$ [24].

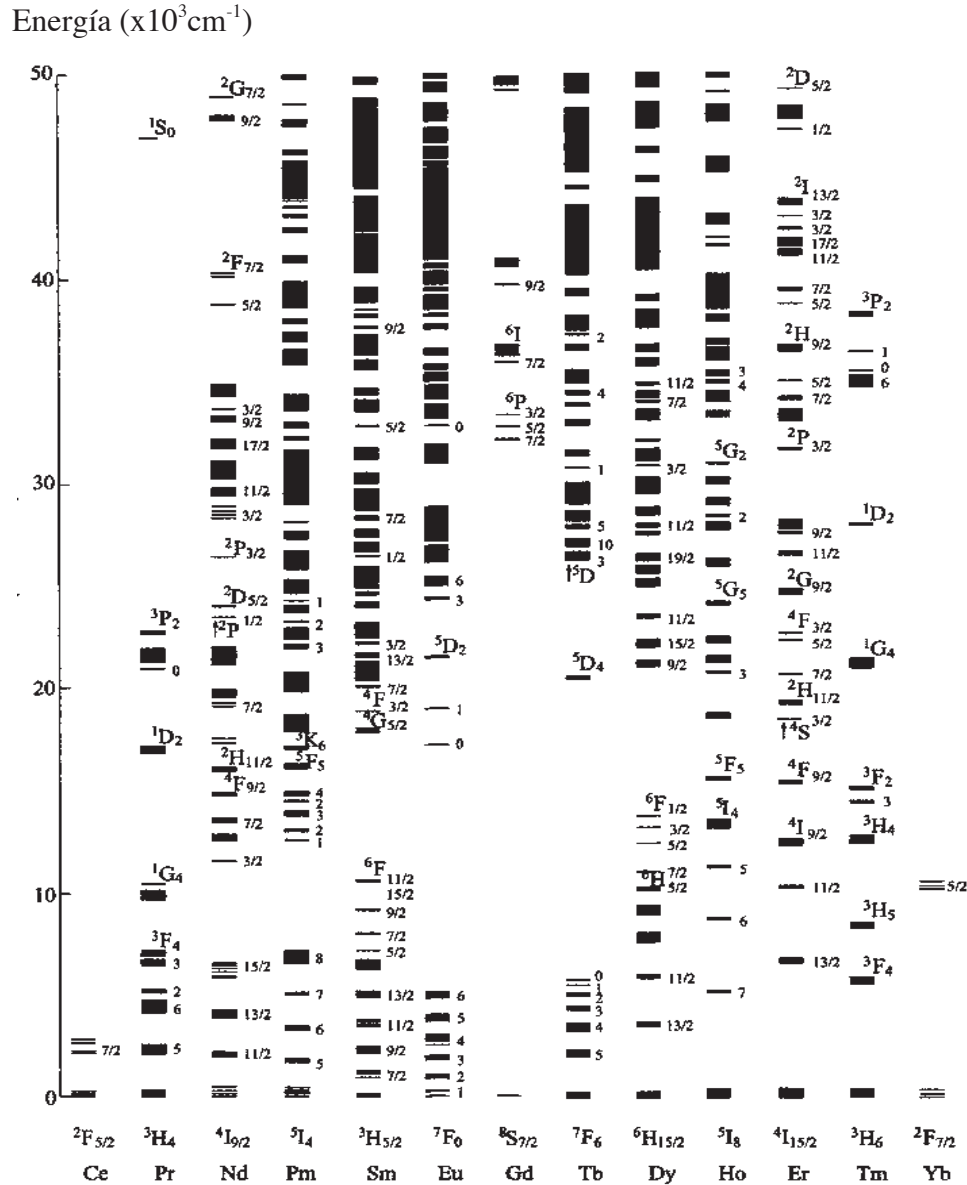


Figura 1.4 Diagrama de niveles de energía de iones de tierras raras reportados por Dieke [36].

Aplicaciones de los fósforos dopados con tierras raras.

Desde principio del siglo XX han sido extensamente estudiadas las tierras raras en diferentes matrices tales como $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}+\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu,Mn}$ y YAG:Nd para diversas aplicaciones, tales como pantallas ó desplegados electrónicos, lámparas fluorescentes y lasers [36] por mencionar algunas. Otro tipo de aplicaciones son las pinturas fluorescentes. Sin embargo, en los últimos años los fósforos con cristales del tamaño nano ($<100 \text{ nm}$) han recibido una gran atención [4, 37]. Se han encontrado

buenas propiedades ópticas con estos nanomateriales [16, 38, 39], como han mostrado algunas investigaciones en donde los tiempos de vida radiativos de los estados excitados de los iones de las tierras raras en materiales nanocristalinos, pueden ser significativamente más largos que en bulto (partículas mayores a 100nm). También se ha encontrado que las transiciones radiativas dependen fuertemente del índice de refracción del medio en el que se encuentran las nanopartículas, este a su vez depende del tamaño de partícula [40, 41]. No se ha observado un efecto de confinamiento, debido a la localización de electrones en los orbitales atómicos de iones activos. Sin embargo, la excitación de los iones es influenciada por la interacción nanoscópica generando un incremento en la emisión fluorescente. Los nanofósforos de tierras raras tienen aplicaciones potenciales como lo son en lámparas de estado sólido [42], en pantallas [43], en comunicaciones [44-46] y muy recientemente se están estudiando para aplicaciones biológicas [47]. La síntesis de los nanofósforos es llevada a cabo a través de procesos químicos y físicos. Los principales métodos químicos usados para sintetizar los nanofósforos son el sol-gel [48], sol-gel en presencia de agentes para generar microemulsiones [8][9], por combustión [49] y por precipitación [50][19], spray pirolisis [51], etc.

Aplicaciones biomédicas.

Los colorantes fluorescentes, proteínas y puntos cuánticos han sido usados para aplicaciones médicas como en la obtención de imágenes para diagnóstico, liberación de medicamentos etc. Sin embargo estos materiales se excitan con energías grandes (UV o azul) con lo cual los organismos biológicos del cuerpo emiten luz al absorberla generando ruido en el diagnóstico. En los últimos años los fósforos que producen emisión de luz visible, generada por el proceso de conversión hacia arriba han llamado mucho la atención para aplicaciones biomédicas [52]. Al ser excitados con una fuente de IR su emisión por conversión hacia arriba es un proceso único que no se conoce en la naturaleza (los compuestos del cuerpo humano no emiten luz al ser excitados con IR). En este caso, al ser las nanopartículas excitadas con una longitud de onda menor a la UV se obtienen diagnósticos mas confiables. Recientemente la comunidad científica ha tenido interés en la funcionalización de este tipo de fósforos recubriéndolos con capas de sílice u

oro para mejorar la biocompatibilidad y aplicarlos en detección de células cancerígenas, ya que se ha comprobado que estos materiales son nobles al cuerpo humano. La sílice tiene además la ventaja de ser resistente al desgaste químico. Otra de las propiedades del revestimiento sobre nanopartículas es el control de las interacciones entre si, evitando las aglomerados de las partículas. Esto contribuye en las propiedades funcionales, siendo por lo tanto más factibles para el diseño de una nanopartícula multifuncional que ayude a la detección de células cancerígenas y a la liberación de medicamento, con buen contraste de imágenes, etc [53]. Se ha mostrado que las funcionalizaciones con bio-conjugaciones de estos fósforos son químicamente estables, y la propiedad de conversión hacia arriba infrarroja no es modificada [54]. Se han estudiado varios métodos para la funcionalización de nanopartículas de CdTe, Oro, ZrO_2 , $LaYbErF$ con un revestimiento de sílice [52, 55-57]. Con esto concluimos la introducción de esta tesis para ahora pasar al contenido original.

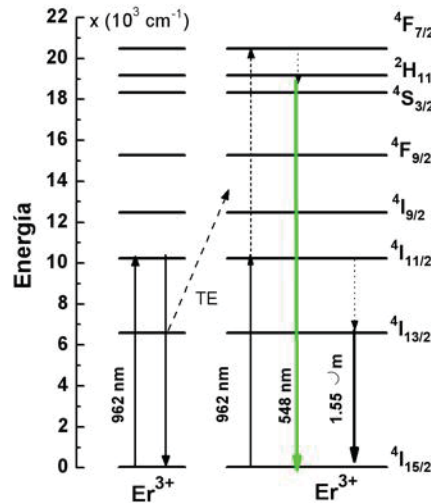


Figura 1.5 Transiciones asociadas a la generación de luz visible mediante el proceso de conversión hacia arriba y emisión del $1.5 \mu\text{m}$ al ser excitados con 970 nm .

Capítulo 2.

Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}^{3+}$ por sol-gel usando CTAB

2.1 Introducción.

2.2 Desarrollo Experimental

2.2.1 Síntesis de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

2.2.2 Caracterización estructural y morfológica.

2.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas.

2.3 Resultados

2.3.1 Caracterización estructural

2.3.2 Caracterización morfológica

2.3.3 Propiedades fotoluminiscentes.

2.4 Conclusiones

2.5 Bibliografía

2.1 Introducción.

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos al sintetizar nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ por el método sol-gel, usando el surfactante CTAB “*cetyltrimethylammonium bromide*, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}^+$ ”. Este tipo de surfactante está formado por dos tipos de grupos, uno hidrófobo y otros hidrofílicos. En la parte hidrofílica, la cual se liga a las moléculas de agua se encuentra una amina y la parte hidrófoba son cadenas hidrocarbonadas que evitan el agua. La representación de la fórmula y de la micela se muestra en la Figura 2.1. Este surfactante es de tipo catiónico, nombre que se le da a los surfactantes cuando la parte hidrofílica es positiva [58].

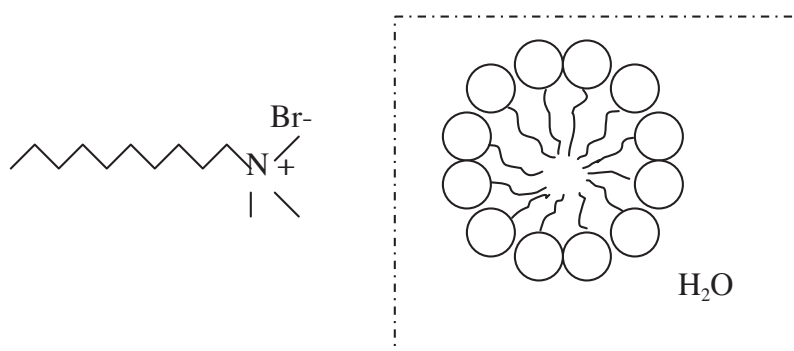


Figura 2.1 Molécula de CTAB y estructura esquemática de una micela esférica, donde se muestra la cabeza hidrofílica y una cadena hidrofóbica.

Actualmente existen estudios sobre la síntesis de varios tipos de nanopartículas usando el CTAB, entre ellos podemos mencionar nanopartículas de óxidos metálicos como por ejemplo $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, TiO_2 y ZrO_2 [59-61], de síntesis de nanopartículas metálicas, de Au [62] por ejemplo, y nanopartículas de semiconductores como ZnS:Mn [63]. Estos materiales se han sintetizado por el método de *micelas* ó micelas inversas obteniendo diferentes morfologías, tamaños, etc. Sin embargo existe muy poca información en la literatura relativo a un estudio detallado sobre el efecto del surfactante en las propiedades ópticas de los nanocristales. Al parecer no se ha hecho un estudio detallado de la dispersión, morfología, pasivación de la superficie ni tampoco de propiedades ópticas de los nanocristales de la ZrO_2 :dopados con tierras raras en función del contenido del CTAB. En este capítulo se presentan los resultados de un estudio sistemático de este nanofósforo considerando no solamente el efecto de diferentes concentraciones de CTAB/ ZrO_2 , sino también de variaciones de la temperatura y tiempo de calcinado sobre la estructura cristalina, residuos orgánicos, morfología y fotoluminiscencia de los nanocristales $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

Los nanocristales preparados por el método de sol-gel sin surfactante se encuentran aglomerados formando nanoparículas grandes. Al agregar el CTAB los nanocristales se dispersan, formando nanopartículas más pequeñas. Esto es el resultado de la formación de micelas alrededor de cada nanopartícula al utilizar concentraciones óptimas de CTAB. El surfactante también pasiva la superficie disminuyendo los residuos orgánicos superficiales y con ello mejorando las propiedades ópticas [64].

2.2 Desarrollo experimental

2.2.1 Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

Se sintetizaron nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ dopados al 0.2 mol% de Er_2O_3 por el método de sol-gel usando el surfactante catiónico CTAB (*cetyltrimethylammonium bromide*). Se describe en forma resumida ese método y para mas detalles vea Córdova-Martínez [48]. El método de síntesis consiste en mezclar 0.043 gr de nitrato de erbio en 57 ml de etanol absoluto. La mezcla se mantiene en agitación hasta que se disuelva completamente. Se agrega rápidamente 10.9 ml de n-propóxido de zirconio y se deja agitando durante 10 minutos para después agregar 1.5 ml de ácido nítrico, 0.6 ml de ácido clorhídrico y 1.7 ml de agua destilada. Después de 5 minutos de agitación fuerte de la solución se agrega el surfactante hasta disolverse completamente manteniendo la agitación por 30 minutos. El surfactante fue agregado a diferentes relaciones molares $R_{mc} = \text{CTAB}/\text{ZrO}_2 = 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0. Todo el procedimiento de síntesis se puede ver resumido en la Figura 2.2. La solución resultante debe de ser transparente, ligeramente amarillenta. La solución fue entonces transferida a un frasco de vidrio sellado y puesto en una mufla a 80°C durante 24 h. Posteriormente el frasco se saca de la mufla para ser lavada la muestra. El frasco se abre lentamente para evitar que se derrame el líquido, ya que la muestra burbujea emitiendo gases rápidamente. Para el proceso de lavado se utiliza un filtro de 1µm y una bomba de vacío y se lava 3 veces con etanol absoluto para remover los residuos orgánicos, dejando salir el alcohol absoluto con los residuos gota a gota. Después del lavado se regresaron las muestras nuevamente al frasco sin cerrar y se colocó esté en una mufla a 80°C por 20 h. Después del secado los polvos se muelen en verde en un mortero de agata para ponerlos en un crisol de porcelana y luego someterlos a un recocido térmico (o calcinación) a 1000°C. Esto es, se hace llegar la muestra a 1000°C y luego se mantiene a esa temperatura ya sea por 5 h para después sacarla del horno, o

sacarla inmediatamente, “0 minutos de recocido” (o “0 minutos de calcinamiento”). Se escogió estudiar el efecto de 5 h de recocido ya que no se observaron grandes diferencias en la estructura cristalina ni en la luminiscencia cuando el recocido fue de 10 h. También se estudió el efecto del recocido a 0 minutos. La muestra con relación molar $Mrc=0.2$ se sometió a un proceso de recocido también a temperaturas de 800 y 940 °C así como a 1000°C, durante 0 minutos. La velocidad de incremento de la temperatura del horno durante el tratamiento térmico es de 5°/min. Cuando se alcanzan 300°C y 500°C la temperatura del horno permanece constante durante 2 h para dar oportunidad a la liberación de los compuestos orgánicos, véase la Figura 2.3.

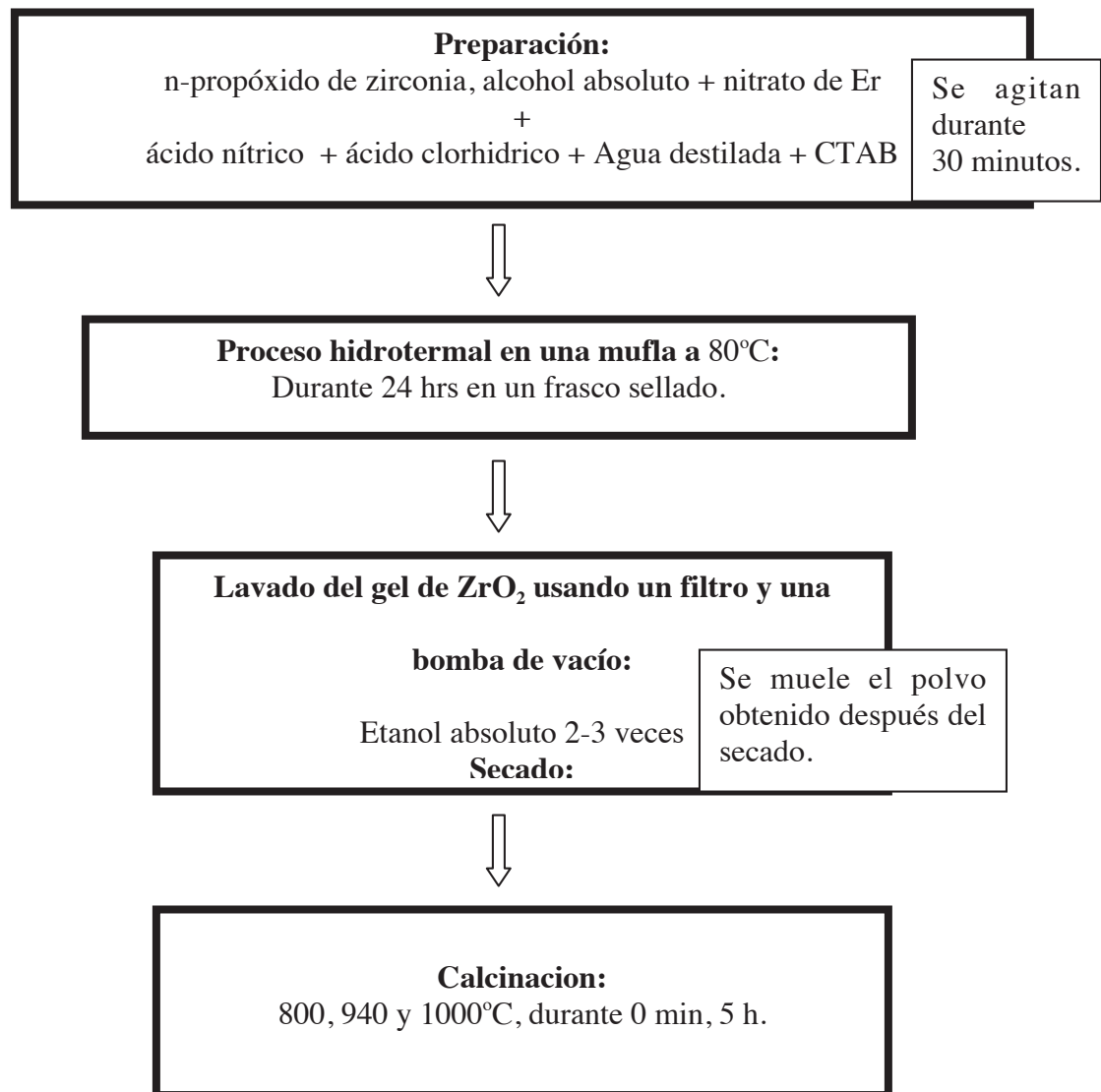


Figura 2.2 Esquema del proceso de síntesis de las nanopartículas de ZrO₂:Er con CTAB.

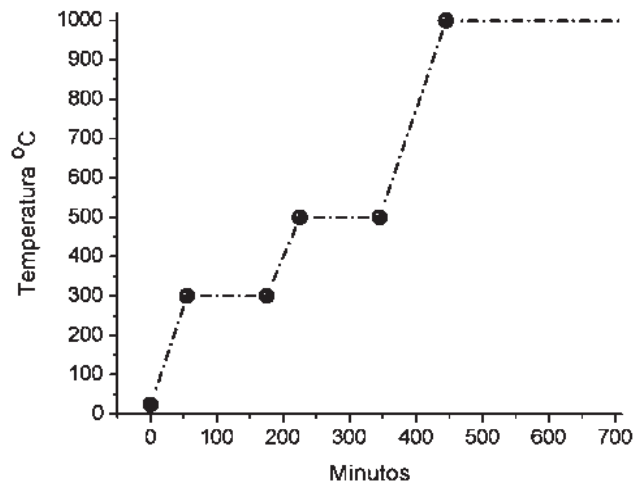


Figura 2.3 Tratamiento térmico al que se someten los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, usando pendientes de $5^\circ/\text{min}$ y dos mesetas de 120 min a 300°C y 500°C . Se presenta como ejemplo un recocido (meseta final) a 1000°C por 300 min (5 h).

Después del proceso de recocido, las muestras se muelen nuevamente en un mortero de ágata y se almacenan en un vial sin ninguna protección en especial. A continuación presentamos el estudio estructural y morfológico de los nanocristales resultantes.

2.2.2 Caracterización estructural y morfológica

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos usando un equipo SIEMENS D-5005 con un tubo de Cu con radiación $\text{K}\alpha$ a 1.5405\AA , con un ángulo 2θ de 15 a 80° con incrementos de 0.002° y un tiempo de barrido de 8 s.

Se realizó un estudio de residuos orgánicos mediante microscopía infrarroja usando un espectrofotómetro (FTIR), modelo Spectrum BX de Perkin-Elmer con un detector DTGS con 4 cm^{-1} de resolución espectral y una anodización Beer Norton. Las mediciones se hicieron mediante el modo de reflectancia total atenuada (ATR) usando 100 mg de polvo de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

Las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) fueron obtenidas en un microscopio Tecnai G² F30 S-Twin operando a 300 kV. El microscopio está equipado con un cañón de emisión de campo tipo Stchottky y una lente objetivo ($C_s = 1.2$ mm; $C_c = 1.4$ mm). Las muestras fueron suspendidas en iso-propanol a temperatura ambiente y dispersadas en ultrasonido. Una gota de la solución fue puesta sobre un porta muestras de carbón-cobre (3 mm).

2.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas

Los espectros de absorción óptica fueron obtenidos con un espectrómetro modelo Lambda 900 (UV-VIS-NIR) de Perkin-Elmer usando una esfera integradora (PELA-1020). La caracterización de la fotoluminiscencia (FL) se realizó usando un diodo láser de bombeo, centrado en 970 nm y con una potencia de bombeo de 300 mW como fuente. La emisión de la fluorescencia fue analizada con un monocromador Acton Pro 500i y un tubo foto multiplicador R955 (Hamamatsu) conectado a un amplificador que a su vez está conectado al modo-locking SR360 (Stanford). El sistema fue controlado con una PC donde los espectros de emisión fueron almacenados. Se usaron tres lentes, L_1 , L_2 y L_3 , para dirigir el haz hacia la muestra y al detector a través de un monocromador. La Figura 2.4 muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental para la medición de la fotoluminiscencia.

Los nanocristales de $ZrO_2:Er$ fueron puestos en un capilar de 1 mm de diámetro para garantizar la misma cantidad de material excitado. El capilar se introduce en una montura fija que se diseñó especialmente para tener la misma alineación, a fin de comparar la luminiscencia obtenida por las diferentes muestras. Todas las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente.

2.3 Resultados

2.3.1 Caracterización estructural

Se caracterizó la composición de la fase cristalina de los nanocristales preparados mediante DRX como función de la concentración de CTAB, temperatura y tiempo de calcinado.

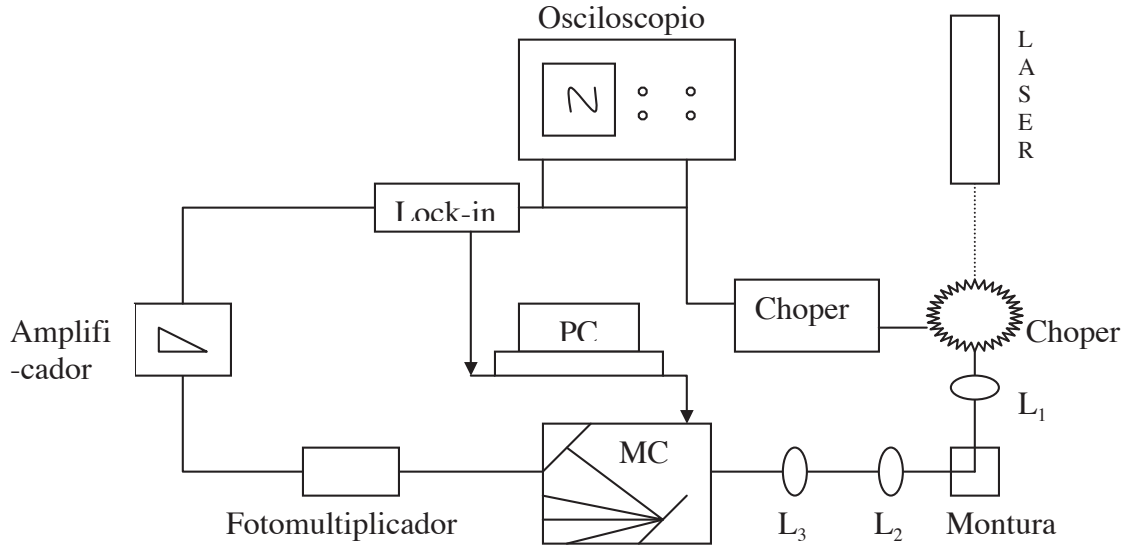


Figura 2.4 Esquema del arreglo experimental utilizado para la obtención del espectro de emisión generado por el proceso de conversión hacia arriba en los nanocristales de ZrO_2 dopada con tierras raras.

La composición de la fase cristalina fue calculada con la ecuación propuesta por Graeve [65]:

$$C_m = \frac{I_m(-1,1,1) + I_m(1,1,1)}{I_m(-1,1,1) + I_m(1,1,1) + I_t(1,0,1)} \quad (2.1)$$

$$C_t = 1 - C_m$$

donde m y t denotan a las fases monoclinica y tetragonal, respectivamente e I es la intensidad integrada de cada pico. La concentración de Er_2O_3 es 0.2 mol% y su presencia no modificó la composición de la fase 95% monoclinica y 5% tetragonal que se tiene en la muestra ZrO_2 sin dopar, calcinada a 1000°C durante 5 h, véase Figura 2.5.

Se ha reportado que la composición de la fase depende del proceso de síntesis y de la concentración de iones lantánidos introducidos. Por ejemplo, incrementando la concentración de Sm_2O_3 en ZrO_2 hasta un 2 mol% la fase tetragonal incrementa de 5% a un 79%, a 1000°C de calcinado [66, 67].

Se hizo también una comparación estructural de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sin surfactante ($R_{mc}=0$), y con surfactante ($R_{mc}=0.2$) calcinadas a 1000°C durante 5 h, ver Figura 2.5. Se observó que la introducción del surfactante reduce la fase monoclinica en un 10%, incrementando la fase tetragonal, cuyo pico de difracción característico es $(1,0,1)_t$ (señalado con un “*”, ver Figura 2.5). Los picos dominantes centrados en 24.55° , 28.40° , y 31.40° corresponden a los planos característicos de la fase monoclinica $(1,1,0)_m$, $(-1,1,1)_m$ y $(1,1,1)_m$, respectivamente.

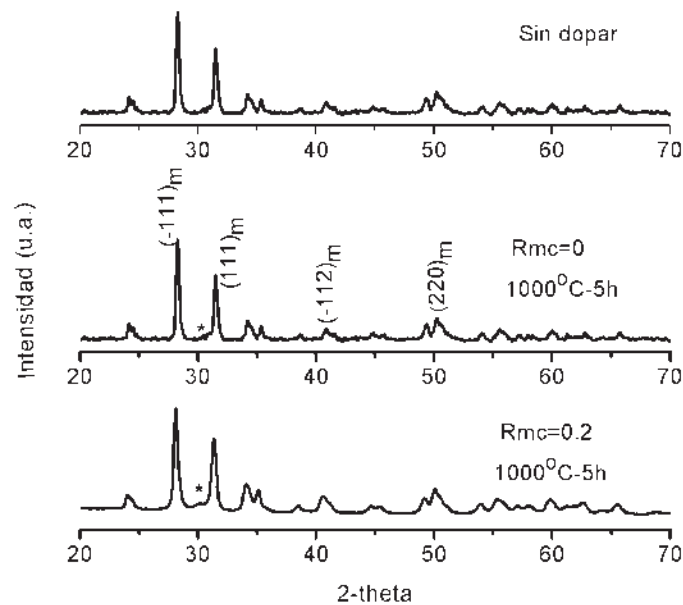


Figura 2.5 Patrones de difracción de rayos X de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ dopados al 0.2mol%; calcinadas a 1000°C durante 5 h, sin dopar, sin surfactante ($R_{mc}=0$) y con surfactante ($R_{mc}=0.2$). El pico de difracción marcado con * indica la presencia de la fase tetragonal. t= fase tetragonal y m =fase monoclinica.

Al incrementar la relación molar CTAB/ $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ desde 0.2 hasta 1.0, con recocido a 1000°C durante 0 minutos, la fase tetragonal incrementó desde 10% hasta un 31%, véase los espectros de DRX de las muestras con $R_{mc}=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 en la Figura 2.6. La Figura 2.7 muestra el incremento de la fase tetragonal en función de la concentración de CTAB. Este incremento sugiere que a mayores concentraciones de

CTAB se forman más nanocristales pequeños, que se atribuyen a la fase tetragonal. Esto indica que el CTAB dispersa los nanocristales evitando la aglomeración y la coalescencia de éstos. La Figura 2.8 muestra los patrones de difracción para los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con CTAB a una relación molar de $R_{mc}=0.2$ y calcinadas a diferentes temperaturas de recocido “durante 0 minutos”.

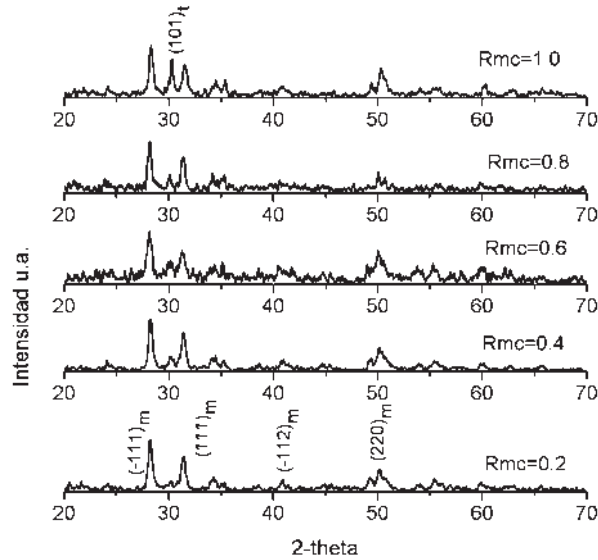


Figura 2.6 DRX de los nanocristales $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con diferentes relaciones molares ($R_{mc}= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0) y calcinadas a 1000°C durante 0 minutos. t= fase tetragonal y m =fase monoclinica.

La muestra calcinada a 800°C tiene 94% de peso de fase tetragonal. Los picos centrados en 30.22° , 35.26° , 50.23° y 60.10° representan lo planos característicos de la fase tetragonal $(1,0,1)_t$, $(0,1,1)_t$, $(2,1,1)_t$, $(1,1,2)_t$. Sin embargo, al incrementar la temperatura de calcinación a 940°C el contenido de la fase tetragonal disminuye a 30% de peso. Con una temperatura de calcinación de 1000°C se tiene solamente 10% de peso de fase tetragonal y 90% de fase monoclinica. La composición de las fases fue calculado, por el método de Rietveld y los listados se presentan en la Tabla 2.1, al igual que los parámetros de red y tamaño del cristal. Los resultados muestran que el tamaño promedio del cristal incrementa con la temperatura de 26 a 36 nm. Los resultados experimentales

muestran que la temperatura estabiliza la fase monoclinica e incrementa el tamaño del cristal.

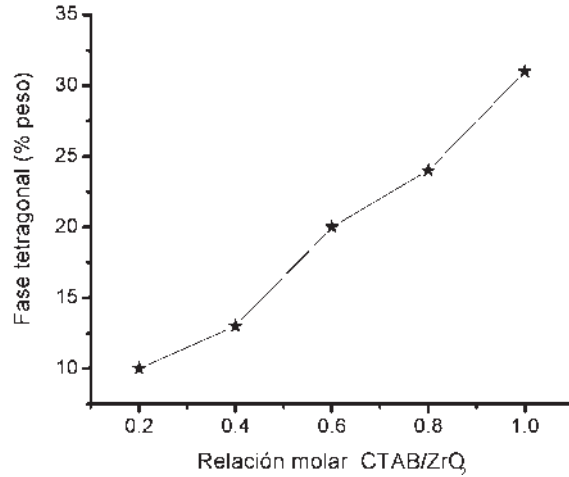


Figura 2.7 Incrementos de la fase tetragonal como función del contenido de CTAB en la síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

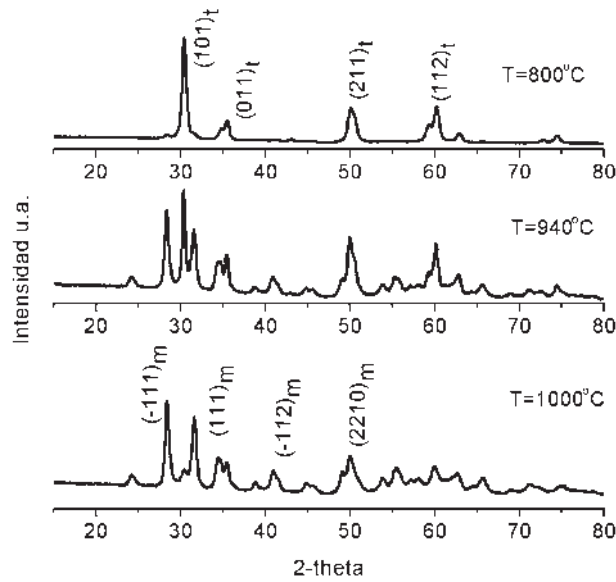


Figura 2.8 XRD de las nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ (0.2mol%) con una relacion molar de CTAB $R_{mc}=0.2$ a diferentes temperaturas durante 0 minutos. t= fase tetragonal y m =fase monoclinica.

Tabla 2.1. Composición de la fase, tamaño del cristalito y parámetros de red de la $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sintetizada con CTAB/ ZrO_2 ($R_{mc}=0.2$) calcinada a diferentes temperaturas durante 0 minutos. Todos los datos fueron calculados por el método de Rietveld.

Rmc	Porcentaje de la Fase	Parámetros de la celda (Å)				Volumen de la Celda (Å^3)	Tamaño del cristalito (nm)
		a_o	b_o	c_o	β		
0.2 800°C	Tetragonal (94.2)	3.59	3.59	5.18		66.93	26.1
	Monoclínica (5.8)	5.14	5.20	5.31	99.16	142.57	25.6
0.2 940°C	Tetragonal (30.4)	3.59	3.59	5.18		67.07	35.0
	Monoclínica (69.6)	5.14	5.20	5.31	98.94	142.33	37.0
0.2 1000°C	Tetragonal (9.1)	3.60	3.60	5.17		67.23	15.7
	Monoclínica (90.9)	5.15	5.19	5.31	98.89	142.38	36.6

El estudio detallado de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, usando surfactante CTAB al $R_{mc}=0.2$ y calcinado a 1000°C por 5 h, mediante espectros de infrarrojo (FTIR) proporciona información relativa al contenido de residuos orgánicos en la superficies del nanocristal. Los espectros muestran que los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sin usar surfactante contienen más compuestos orgánicos y en mayor cantidad, como lo muestra la Figura 2.9a. En dicha figura los picos centrados en 3845 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} corresponden a las vibraciones M-OH. El pico centrado en 3298 cm^{-1} corresponde a las vibraciones O-H. Los picos centrados en 2969 cm^{-1} y 2908 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C-H. El pico centrado en 2344 cm^{-1} corresponde al grupo funcional CO_2 . El pico centrado en 1996 cm^{-1} , corresponde a vibraciones NH_2^+ . El pico centrado en 1625 cm^{-1} corresponde a vibraciones C=C. El pico centrado en 1526 cm^{-1} corresponde a vibraciones C=C interactuando con el metal. Los picos centrados en 1400 cm^{-1} y 1253 cm^{-1} corresponden a la vibraciones H-C-H, mientras que los picos centrados en 1053 cm^{-1} y 879 cm^{-1}

corresponden a las vibraciones C-O. Los residuos orgánicos disminuyeron sustancialmente al agregar CTAB teniendo solamente tres picos fuertes centrados en 3845, 3622 y 845 cm^{-1} que corresponden los dos primeros a vibraciones M-OH y el ultimo a vibraciones de C-O debido al agua y al precursor n-propóxido (Figura 2.9). Con estos resultados se puede concluir que el surfactante pasiva la superficie de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ reduciendo la absorción de grupos orgánicos. Al estudiar el efecto del tiempo de recocido, a 1000°C y a 0 minutos y 5 h, de los nanocristales se observa en esta misma Figura 2.9a que se tiene una mayor cantidad de compuestos orgánicos al ser calcinados a 0 minutos, salvo el contenido de CO_2 que se tienen en menor cantidad respecto a la muestra con tiempo de calcinado de 5 h. Por lo tanto el tiempo de calcinado disminuye los compuestos orgánicos, pero aumenta el CO_2 .

Al incrementar la cantidad de surfactante de $R_{mc}=0.2$ a 1.0, se observa que hay un incremento de las bandas asociadas a vibraciones CO_2 y OH, véase las Figura 2.9b y 2.10a. Este resultado sugiere que la cantidad de surfactante agregado en $R_{mc}=0.2$ es la concentración micelar crítica (CMC). Arriba de esta concentración el CTAB es insoluble por lo que no se forman suficientes micelas ya que este es el punto donde empieza a observarse que el surfactante no hace efecto sobre la eliminación de los contaminantes.

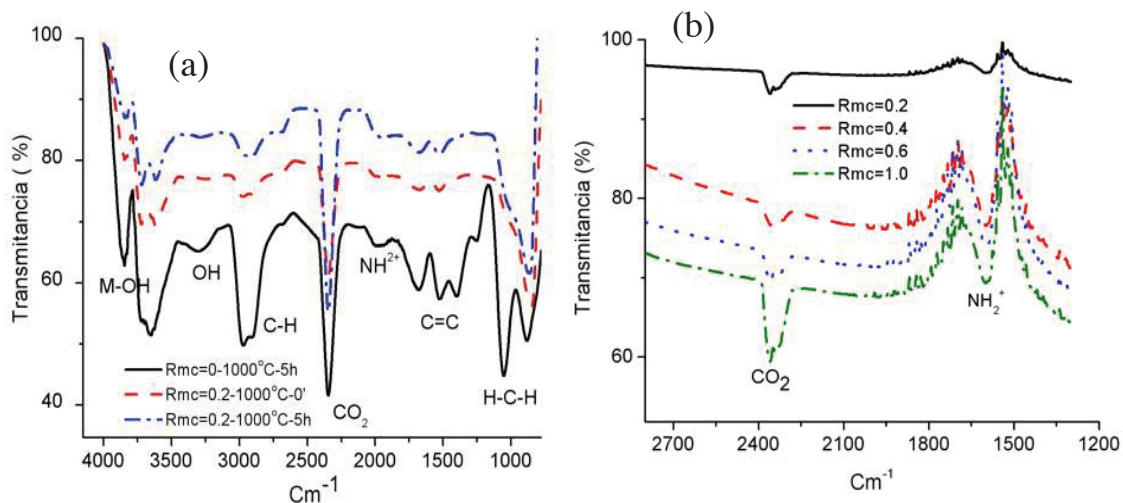


Figura 2.9 FTIR de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$. (a) Con y sin surfactante a diferentes tiempos de calcinado. (b) Diferentes concentraciones de CTAB observando la banda CO_2 .

También se estudio el efecto de la temperatura de calcinado en los compuestos orgánicos remanentes. En este caso las muestras fueron calcinadas a 500, 800, 940 y 1000°C. Como es de esperarse se observó que las muestras calcinadas a temperaturas mayores tienen menos cantidad de compuestos orgánicos, véase la Figura 2.10b.

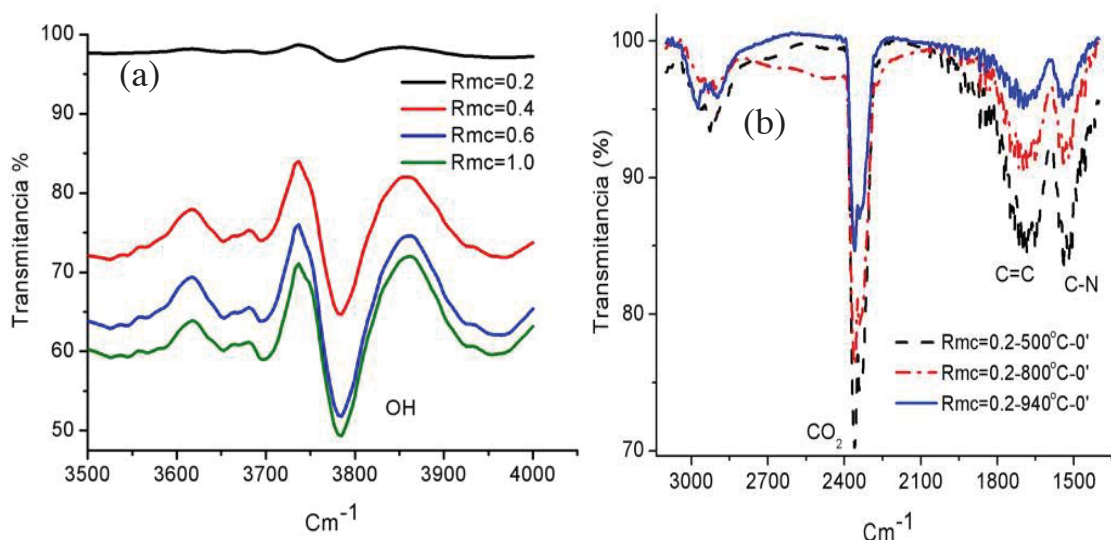


Figura 2.10 FTIR (a) Diferentes concentraciones de CTAB observando la banda OH. (b) Diferentes temperaturas de calcinado observando la banda CO₂ con Rmc =0.2.

2.3.2 Caracterización morfológica.

Los nanocristales se encuentran aglomerados al ser preparados por el método de sol-gel sin surfactante, formando partículas grandes con tamaño promedio de 130 nm, al ser calcinados a 1000°C durante 5 h. El estudio de la distribución de tamaño de partícula, de las nanopartículas mostradas en las micrográficas de TEM, muestra una distribución muy amplia de tamaños, véase la Figura 2.11. Agregando CTAB en la preparación de las muestras, se obtiene una mayor dispersión de los nanocristales disminuyendo además el tamaño de la partícula. En la Figura 2.12a-b se muestran dos micrográficas típicas de las muestras preparadas con Rmc=0.6 y Rmc=1.0. En ambos casos el tamaño promedio de partícula es de ~60 nm pero a mayor concentración de CTAB se observa una distribución de tamaño mas angosta.

El efecto en el tamaño de las nanopartículas en relación a la temperatura de calcinado se muestra en las Figuras 2.13a-b y 2.14a. Las nanopartículas presentan un

tamaño promedio de 30, 45 y 80 nm para las muestras calcinadas a 800, 940 y 1000°C (durante 0 minutos), respectivamente. Las muestras calcinadas a 800 °C y 940°C tienen una distribución de tamaño muy uniforme y están muy dispersas. Estos tamaños coinciden con los calculados por el método de Rietveld a partir de los patrones de DRX, por lo que cada nanopartícula representa un nanocrystal. Con el incremento de la temperatura de calcinado a 1000°C las nanopartículas crecen presentando una distribución de tamaño menos uniforme, como se muestra en la Figura 2.14a. En este caso el tamaño promedio de las nanopartículas sugiere que esta formado por al menos dos nanocristales de tamaño promedio.

También el tiempo de calcinado tiene un efecto en el tamaño promedio de la nanopartícula. Para la muestra preparada al $R_{mp}=0.2$ calcinada a 1000°C a 0 min y 5 h, se tiene un incremento del 10% en el tamaño promedio como se puede ver en la Figura 2.14a-b. Es interesante observar que al aumentar el tiempo de calcinado incrementa el tamaño de la partícula pero presenta una distribución de tamaño mas uniforme, véase Figura 2.14a-b

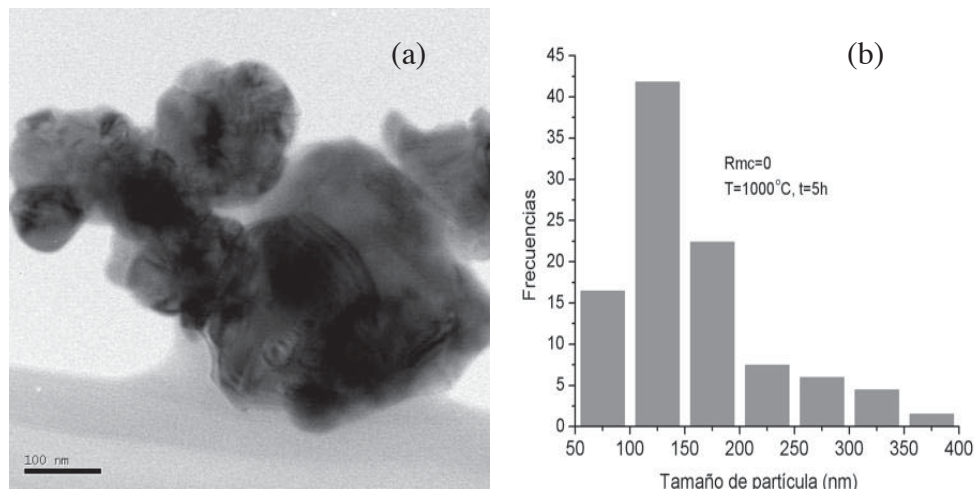


Figura 2.11 (a) Micrografía típica de nanopartículas de $ZrO_2:Er$ sintetizadas sin surfactante, calcinadas a 1000°C durante 5h. (b) Distribución de tamaño de partícula para la muestra preparada sin surfactante y calcinada a 1000°C durante 0 minutos.

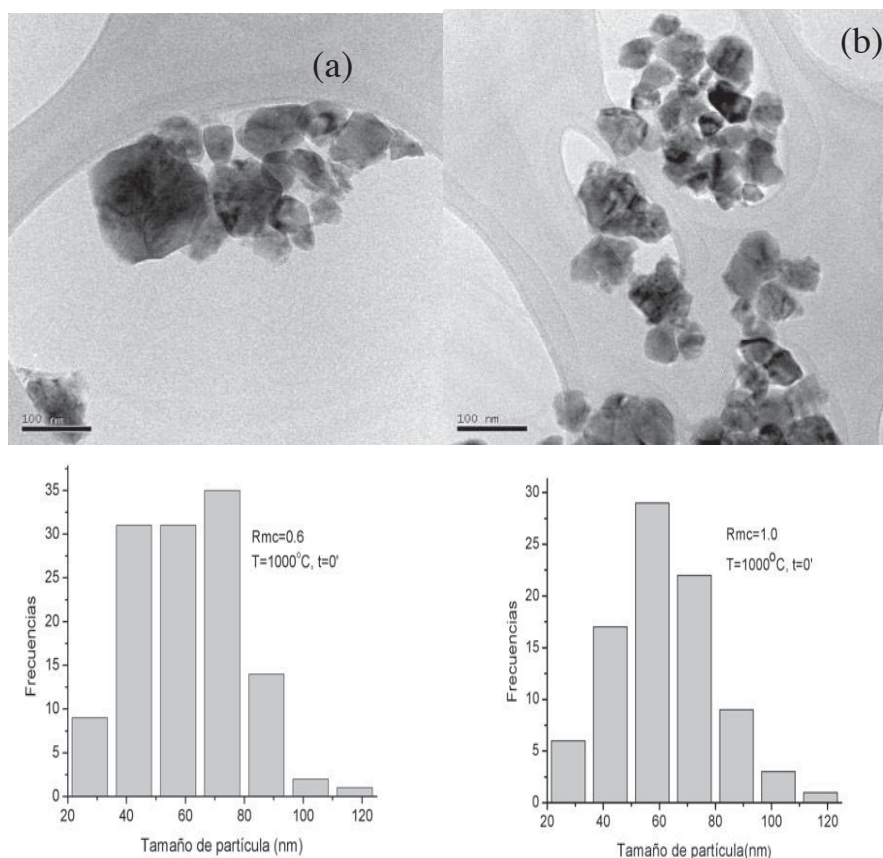


Figura 2.12 Micrografías de las muestras con CTAB a diferentes concentraciones (a) Rmc= 0.6 y (b) Rmc=1.0, calcinadas a 1000oC durante 0’.

2.3.3 Propiedades fotoluminiscentes.

El espectro de absorción de los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ dopados al 0.2mol% de Er_2O_3 se muestra en la Figura 2.15. Las bandas de absorción observadas de este espectro son similares a lo reportado en la literatura. No se observan aparentemente cambios en el espectro con el contenido de surfactante, tiempo y temperatura de calcinado.

El espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}$ muestra una fuerte emisión luminiscente en luz verde, centrada en 550 nm, asociada a la transición $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Esta emisión, es resultado del proceso de conversión hacia arriba, al ser excitado el nanocrystal con un diodo láser centrado en 970 nm (IR), ver la Figura 2.16.

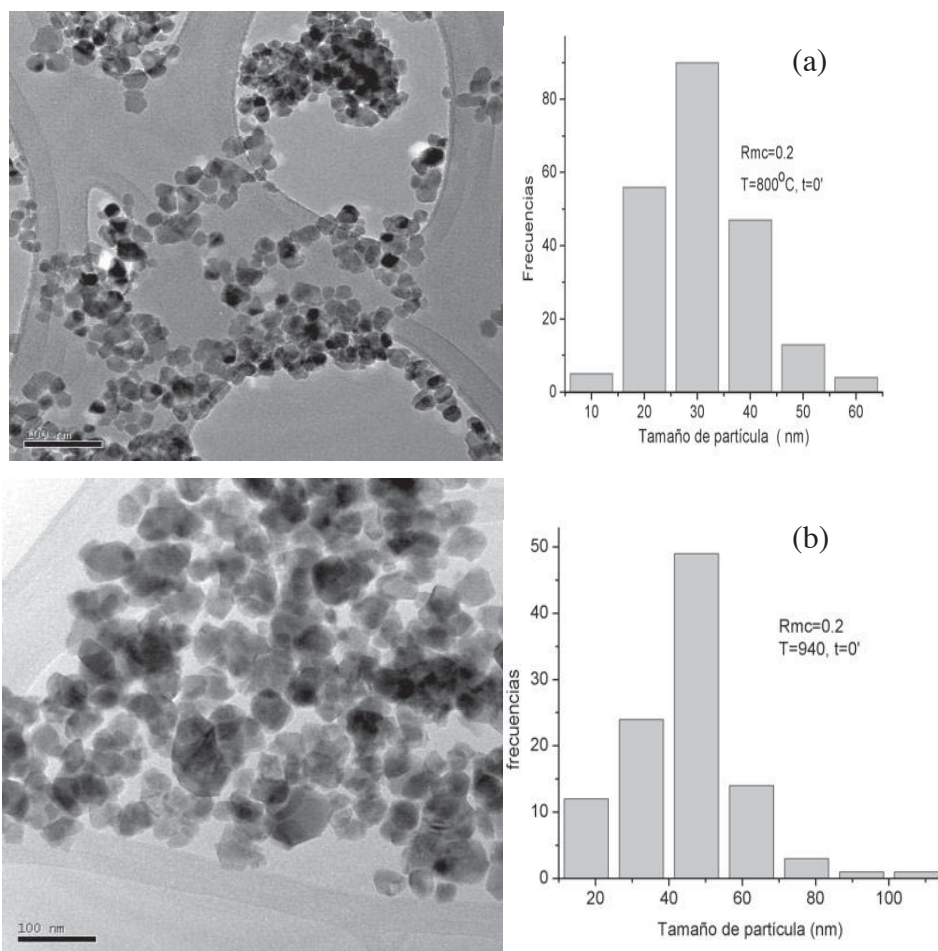


Figura 2.13 Micrografías de las muestras con CTAB a diferentes temperaturas de calcinado (a) 800°C y (b) 940°C, con sus respectivas graficas de distribución de tamaño de partícula.

Las muestras fueron dopadas con 0.2 mol% de Er_2O_3 que se considera una concentración baja para evitar la segregación de los iones, lo cual ocurre frecuentemente al usar altas concentraciones del ión dopado y con el propósito de observar las propiedades fotoluminiscentes sin el efecto de la segregación [68]. La luminiscencia de la muestra preparada sin surfactante y calcinada a 1000°C durante 5 h es la más baja intensidad si se compara con las muestras a las que se les adiciono surfactante. La introducción del surfactante usando $\text{Rmc}=0.2$ incrementa la emisión en luz verde en un 200%. Este incremento es probablemente debido a una reducción de los contaminantes tales como el OH y el CO_2 promovida por la presencia de CTAB y que esta en concordancia con los espectros de FTIR mostrados en la sección 2.3.1. El tiempo de calcinado también juega un papel importante en la emisión producida. Se observa que al

disminuir el tiempo de calcinación a 0 minutos la emisión verde aumenta un 300% respecto a la emisión sin surfactante. Los resultados experimentales muestran que, si bien es cierto que el calcinado reduce la presencia de contaminantes tales como los OH y CO_2 , un proceso largo de calcinado retiene mayor cantidad de CO_2 . Esto lo podemos ver en la Figura 2.9a, donde se observa un mayor contenido de CO_2 para 5 h de calcinado comparado con 0 minutos de calcinado.

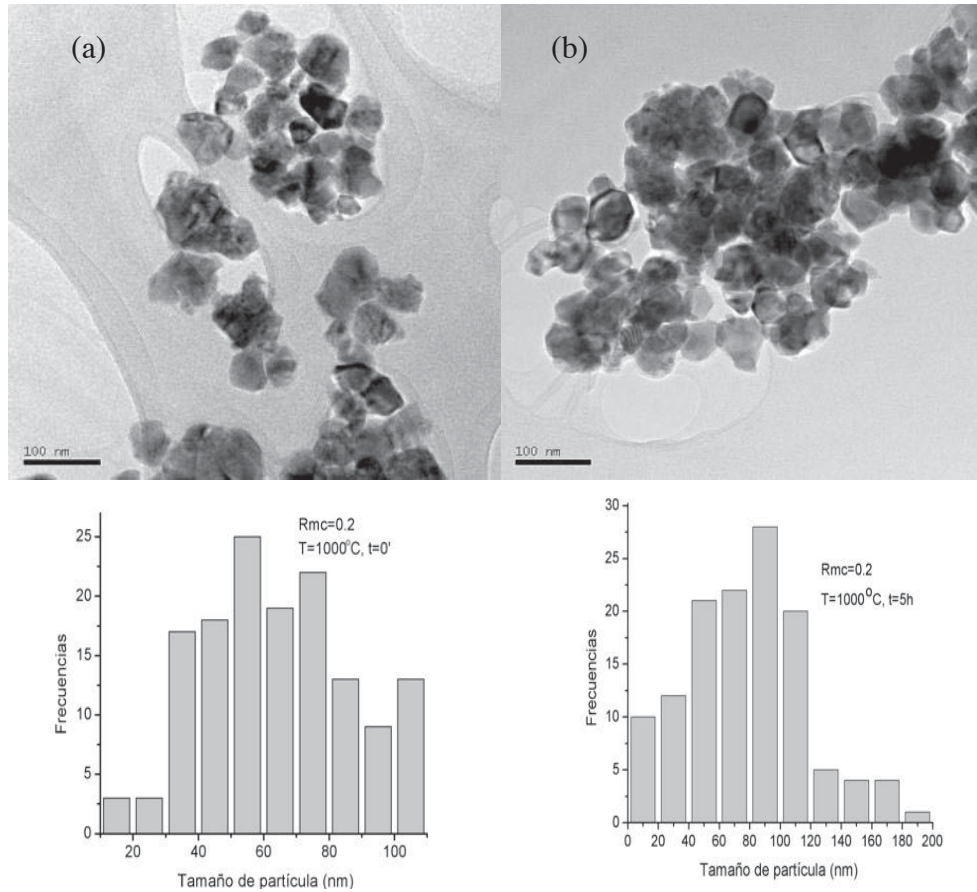


Figura 2.14 Micrografías de las muestras preparadas con CTAB usando $R_{mc}=0.2$ y calcinadas a 1000°C durante 5h y 0 minutos y sus respectivas graficas de distribución de tamaño de partícula.

Los resultados experimentales también muestran un incremento de la señal emitida a medida que se incrementa la relación molar R_{mc} (CTAB/ZrO_2). Sin embargo, para valores mayores a la relación $R_{mc}=0.2$ la emisión fotoluminiscente decae tanto para tiempos de calcinación de 0 minutos como para 5 h, como se muestra en la Figuras 2.18.

Por lo tanto la máxima señal emitida fue obtenida con la relación molar $R_{mc}=0.2$. En todas las muestras preparadas se observa además de la fuerte emisión de luz verde centrada en 550 nm, una emisión de luz roja centrada en 680 nm, (véase el acercamiento en la Figura 2.17). La débil emisión roja es debida a la relajación de población del nivel $^4S_{3/2}$ hacia el nivel $^4F_{9/2}$ y que se discutirá en detalle mas adelante. Hemos atribuido las bajas emisiones a la presencia de compuestos orgánicos debido a la relación lineal que se observa entre el contenido de impurezas contaminantes tales como los OH's y el CO_2 y la señal emitida. Además nuestros resultados están en correspondencia con reportes que se encuentran en la literatura [69]. El CTAB pasiva la superficie de las nanopartículas disminuyendo los grupos OH y CO_2 , con lo que se reduce la relajación fonónica incrementándose la luminiscencia o señal emitida. Sin embargo, al rebasar la relación molar óptima, se tiene una mayor reducción de CO_2 promoviéndose la relajación fonónica y reduciendo la eficiencia de la señal emitida. Este razonamiento es soportado por la dependencia de la fluorescencia con la temperatura de calcinación. Como es de esperarse, bajas temperaturas de calcinado resultan en más contaminantes en la superficie de los nanocrisales. Las muestras calcinadas a 500°C no presentan emisión luminiscente en ninguna región del espectro. Las muestras calcinadas a 800°C presentan una emisión muy débil, sin embargo cuando se calcina a 1000°C la señal se incrementa considerablemente, véase Figura 2.19. Por lo tanto es razonable concluir que la luminiscencia se debe a la remoción de impurezas, tales como los OH's y el CO_2 y no tienen poco que ver con el tamaño del cristal.

Estudiando la relación entre la señal fotoluminiscente de luz visible emitida por conversión hacia arriba (I_{upc}) en función de la de la potencia de bombeo ($I_{potencia}$), obtuvimos información del número de fotones requeridos para producir dicha señal. Es bien conocido que la dependencia es expresada por la siguiente ecuación $I_{upc} = kI_{potencia}^n$ donde n es el numero de fotones absorbidos para producir la conversión hacia arriba. La Figura 2.20 muestra el comportamiento de la emisión en luz verde (550 nm) integrada en función de la potencia de bombeo para muestras con diferentes concentraciones de CTAB y varios tiempos de calcinado. En todos los casos se obtuvo $n=2$ indicando la presencia

de un proceso de absorción de dos fotones para producir la señal visible por conversión hacia arriba.

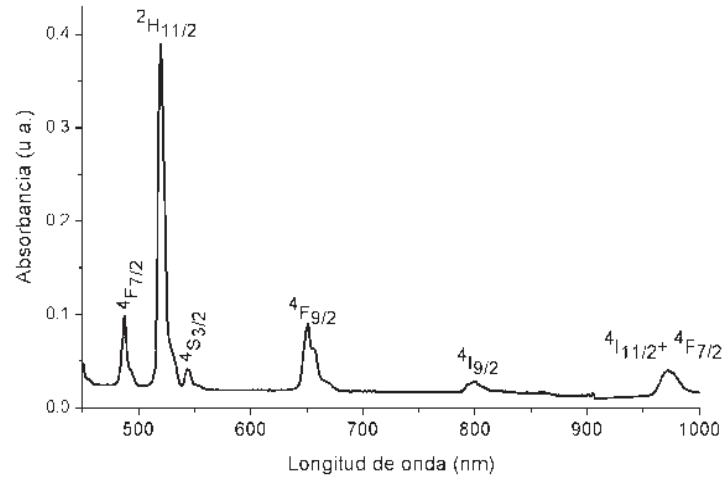


Figura 2.15 Espectro de absorción de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con la relación molar $R_{\text{mc}}=0.2$ y calcinada a 1000°C durante 5 h.

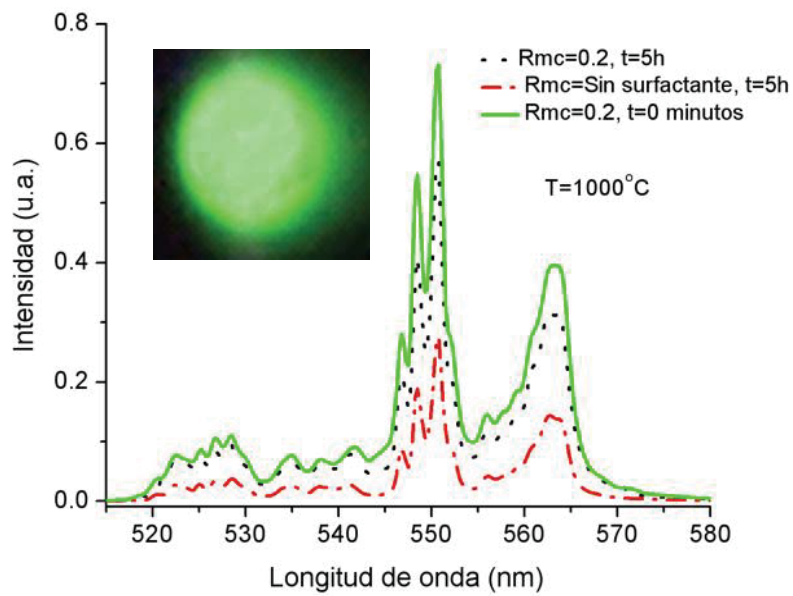


Figura 2.16 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ comparando el efecto del tiempo de calcinado con y sin surfactante sobre la emisión.

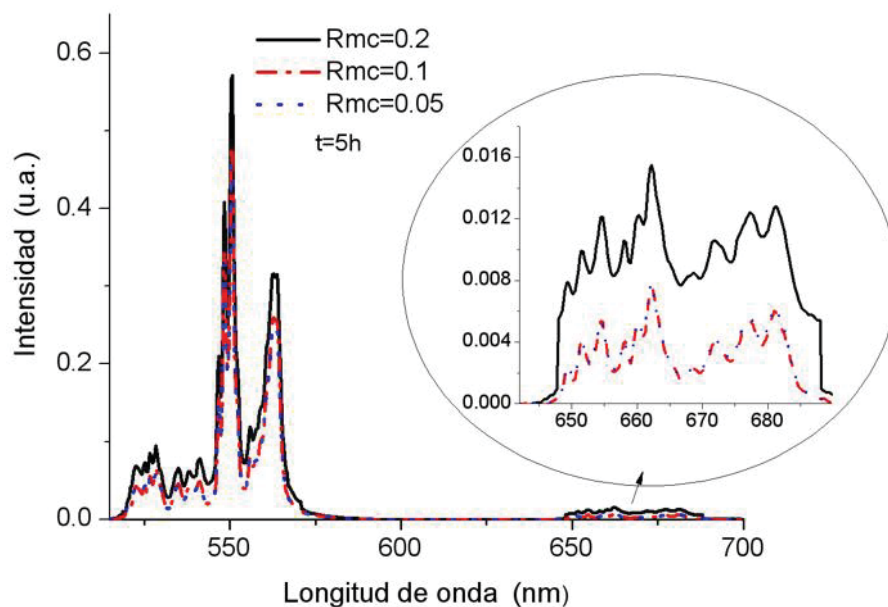


Figura 2.17 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados a diferentes relaciones molares de CTAB/ ZrO_2 y calcinados a 1000°C durante 5h.

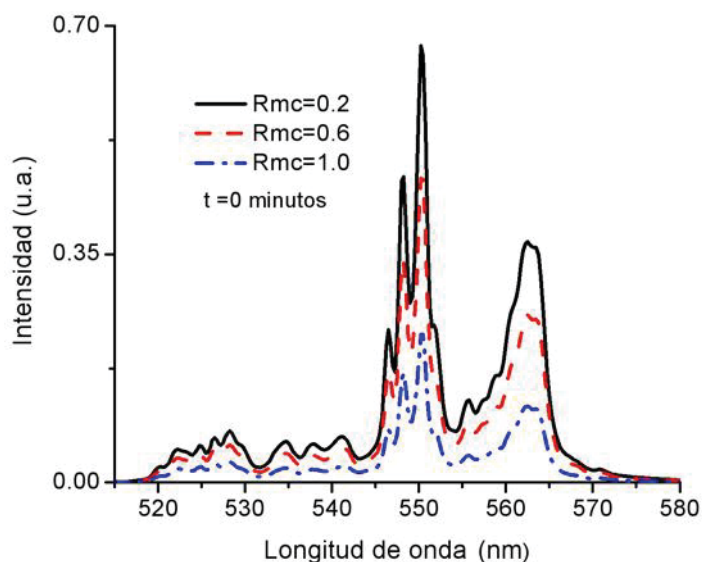


Figura 2.18 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con diferentes relaciones molares (Rmc) y calcinadas a 1000°C durante 0 minutos.

La excitación de los iones de Er promueven un electrón del estado base al estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$). Parte de la población decae en forma no radiativa al nivel

intermedio $^4I_{13/2}$ que a su vez decaen al estado base produciendo emisión en 1.5 μm (en este capítulo no estudiamos esta emisión). Parte de la población se relaja directamente al estado base ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) en forma no radiativa transfiriendo su energía al ión vecino excitado en $^4I_{11/2}$ promoviéndolo al nivel excitado $^4F_{7/2}$ ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Cuando este nivel $^4F_{7/2}$ es poblado ocurren procesos de relajación multifonónica consecutiva, poblando los niveles $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ que se encuentran acoplados térmicamente, relajándose de estos niveles al estado base, produciendo la emisión en luz verde, véase la Figura 2.21. Una pequeña parte de la población decae en forma no radiativa al nivel $^4F_{9/2}$ desde se relajan al estado base ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), produciendo una débil emisiones roja, véase Figura 2.21.

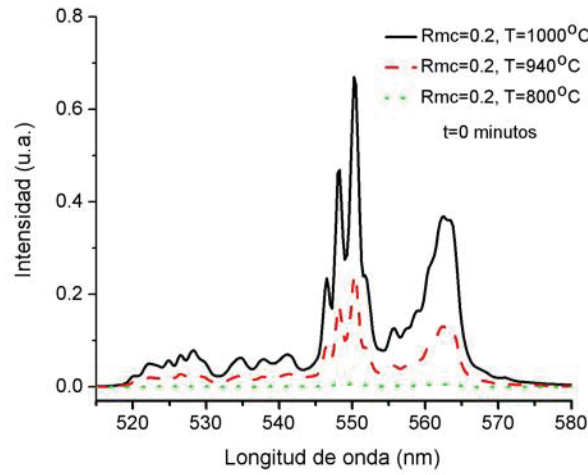


Figura 2.19 Espectro de emisión de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ a diferentes temperaturas de calcinado, con una relación óptima de surfactante $\text{Rmc}=0.2$ (CTAB/ZrO_2).

Así pues, el proceso de conversión hacia arriba es un proceso de cooperación entre iones y depende fuertemente de la relajación fonónica del material. A menor energía fonónica el electrón permanece mas tiempo en $^4I_{11/2}$ aumentando su probabilidad de ser promovido a un nivel excitado superior. El mecanismo se propone para la generación de la señal visible, y de acuerdo al numero de fotones requeridos, se muestra en el diagrama de energía de la Figura 2.21.

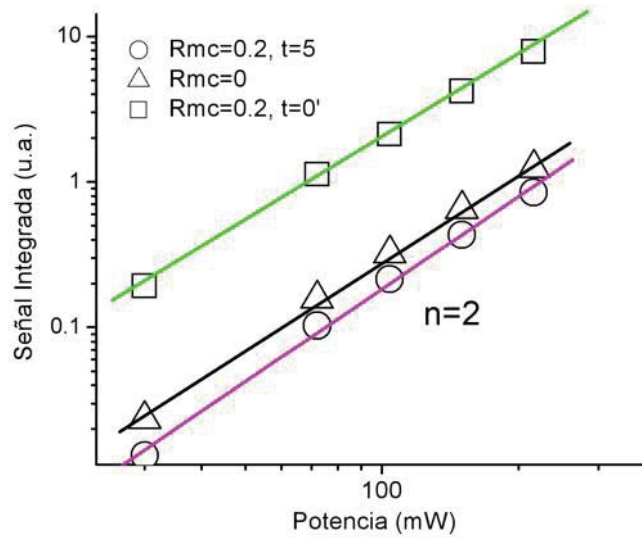


Figura 2.20 Dependencia de la emisión verde integrada en función de la potencia de bombeo para las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con diferentes concentraciones de CTAB y tiempo de calcinado. La pendiente es el número de fotones involucrados en el proceso de conversión hacia arriba.

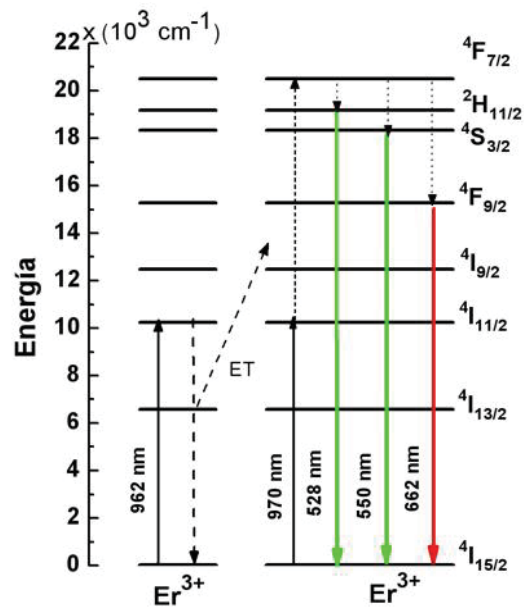


Figura 2.21 Diagrama propuesto de los niveles de energía del Er mostrando el proceso de conversión hacia arriba.

2.4 Conclusiones

Se obtuvieron nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$ con una buena emisión fotoluminiscente en luz verde, como resultado del proceso de emisión hacia arriba (*up conversión*). Se relacionó la estructura cristalina en función del tiempo de calcinado y de la temperatura, obteniéndose una mezcla de fases, monoclinica y tetragonal. Para 1000°C se tiene 95% de fase monoclinica, independiente del tiempo de calcinado. Grandes cantidades de surfactante contribuyen a la formación de la fase tetragonal. El tamaño y la morfología fue controlado con el surfactante, sin embargo el principal control del tamaño se logró con el tiempo y temperatura de calcinado. El tamaño mas pequeño de partícula, con una distribución muy uniforme, fue obtenido con una $R_{mc}=0.2$ (CTAB/ ZrO_2) y un tiempo de calcinado bajo. La emisión fotoluminiscente baja de los nanocristales con tamaños de partícula pequeños calcinados a 800°C , está asociada a las impurezas no removidas a esta temperatura y también podría estar asociada a la presencia de la fase tetragonal.

Con estos nanocristales se incrementó la emisión fotoluminiscente en luz verde en un 300% con respecto a las muestras preparada sin surfactante y calcinadas a 1000°C . Podemos concluir que este incremento de la emisión se debe a la reducción de contaminantes remanentes sobre la superficie de los nanocristales, como son los OH's y el CO_2 . Estos remanentes producen emisiones no radiativas por procesos fonónicos que se generan con [estos. Se estudio el efecto del tamaño del cristal sugiriéndose que este no afecta a la emisión.

Capítulo 3

Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ por sol-gel usando Pluronic-P127.

3.1 Introduccion

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$.

3.2.2 Caracterización estructural y morfológica

3.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas

3.3 Resultados

3.3.1 Caracterización estructural

3.3.2 Caracterización morfológica

3.3.3 Propiedades fotoluminiscentes

3.3.4 Tiempos de decaimiento

3.4 Conclusiones

3.5 Bibliografía

3.1 Introducción

En este capítulo se reporta la preparación y caracterización de nanocristales dopados ($\text{ZrO}_2\text{:Er}$) y co-dopados ($\text{ZrO}_2\text{Er-Yb}$) por el método de sol-gel usando el surfactante *no-iónico* “Pluronic P-127”. Los surfactantes no-iónicos se caracterizan por no tener carga en la parte hidrofílica. Este surfactante es un copolímero con tres bloques, PEO-PPO-(PEO) [70], donde PEO significa poli(óxido de etileno) y PPO significa poli(óxido de propileno), el cual se representa esquemáticamente en la Figura 3.1a. La parte hidrofílica es PEO y la hidrofóbica es PPO. Cuando se introduce este tipo de surfactantes dentro de una suspensión de agua con partículas sólidas la cadena del polímero PPO es adsorbida sobre la superficie del sólido, y las cadenas del polímero PEO son adsorbidas a las moléculas del agua. véase Figura 3.1b.

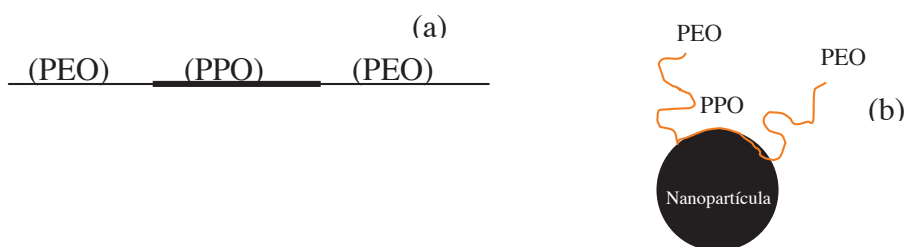


Figura 3.1. Representación esquemática (a) del copolímero de bloques (b) Polímero de tres bloques adsorbido en un sólido

El estudio de este surfactante es con el objetivo de compararlo con el surfactante *cationico* CTAB y decidir cual es más efectivo en la eliminación de residuos orgánicos, sobre todo los OH's, ya que estos afectan las propiedades ópticas como lo pudimos demostrar en el capítulo anterior. También, este nuevo surfactante ayudará a determinar el efecto de este sobre otras propiedades como las fases cristalinas, la dispersión de las nanopartículas, el tamaño, la morfología, etc. En la literatura han sido investigados surfactantes no-iónicos en relación a la concentración de éste y la disminución del ángulo de contacto entre el sólido y el líquido pero no se ha estudiado su efecto sobre la luminiscencia [71]. En este capítulo reportamos la síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$

variando la cantidad de Pluronic en la relación molar ($R_{mp}=P127/ZrO_2$). Se encontró que la muestra sintetizada con $R_{mp}=0.0082$ presentó menos cantidad de OH's producidos por el agua, el EtOH, etc. Se usó esta misma cantidad de Pluronic para preparar nanocristales codopados $ZrO_2:Er-Yb$. Con la introducción de iones de Yb se produce una emisión más fuerte que la obtenida con los nanocristales solo dopados con Er. El Yb absorbe de manera más eficiente la energía de bombeo y la transfiere en forma resonante al Er. En investigaciones anteriores en el grupo (CIO) ya se había optimizado el porcentaje de iones de yterbio en los nanocristales de ZrO_2 con el que se obtiene la máxima eficiencia de emisión [72]. Por esta razón, en este trabajo se estudió solamente el efecto del surfactante sobre las diferentes longitudes de onda emitidas: 550 nm, 670 nm, 1040 nm y 1.5 μm . Se hizo un estudio detallado de los tiempos de decaimiento con relación al tamaño de partícula, a la dispersión y a los defectos superficiales que no se estudiaron usando el surfactante CTAB descrito en el capítulo 2. Los resultados de la medición de los tiempos de decaimiento al no depender de los factores experimentales tal como la alineación ayudan a corroborar los resultados de la medición de la eficiencia de la emisión fotoluminiscente, así como también a entender los diferentes procesos físicos de los fósforos.

3.2 Desarrollo experimental.

3.2.1 Síntesis de nanopartículas de $ZrO_2:Er$ y $ZrO_2:Er-Yb$.

Se sintetizaron nanocristales de $ZrO_2:Er$ con 0.2 mol% de Er_2O_3 y $ZrO_2:Er-Yb$ al 1 mol% de Er_2O_3 y 2 mol% de Yb_2O_3 usando nitrato de erbio y cloruro de itrio para la introducción del Er e Yb respectivamente, usando como precursor n-propóxido de zirconio, en una solución de etanol, ácido nítrico, ácido clorhídrico y agua destilada. Las concentraciones y características de estos materiales son idénticas a las usadas en el capítulo 2, lo que se varió aquí es el uso del surfactante Pluronic (P127). Este surfactante fue agregado a diferentes relaciones molares a la solución precursora ($R_{mp} = \text{Pluronic}/ZrO_2 = 0, 0.0008, 0.0017, 0.0042 \text{ y } 0.0082, 0.01$). Las muestras fueron calcinadas a 1000°C durante 0 minutos ó 5 h. El tratamiento térmico es el mismo que se mostró en el capítulo anterior (Figura 2.2).

3.2.2 Caracterización estructural y morfológica.

La caracterización por DRX, FTIR, TEM y HRTM se realizó en las condiciones explicadas en el capítulo 2. El análisis químico fue determinado por la técnica de espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDAX). El mapeo químico fue obtenido con la combinación de un microscopio electrónico de transmisión de barrido y la técnica de EDAX. El mapeo fue obtenido con una resolución de 1.486 keV. La resolución es de 3 nm, el haz es de 1nm y el límite del detector es de 1 wt%.

3.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas.

La caracterización de la fotoluminiscencia (FL) de los nanocristales dopados y codopados se realizó usando un diodo láser centrado en 970 nm (IR) como fuente de bombeo. Los detalles de cómo se obtuvo la emisión de la fluorescencia fue explicada en el esquema presentado en la Figura 2.2. El tiempo de vida fluorescente para los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ fue obtenido al ser excitados con un láser pulsado de 10 nanosegundos (10 ns) centrado en 970nm modelo Spectra Physics. Para los nanocristales codopados se uso el diodo láser mencionado arriba y el choper SR540 modelo Stanford para modelar la señal de bombeo. Para las muestras dopadas no se utilizó el choper ya que los tiempos de vida son muy rápidos y no se alcanza a detectar el tiempo de vida del Er con la frecuencia máxima del choper. Los tiempos de vida fueron analizados desde un osciloscopio digital modelo Le Croy conectado a un fotomultiplicador conectado a la salida del monocromador, véase la Figura 2.4 para más detalles.

3.3 Resultados

3.3.1 Caracterización estructural.

Se determinó la composición de las fases cristalinas de los nanocristales dopados y codopados mediante DRX en función de la cantidad del surfactante. En la Figura 3.2 se presenta el espectro de difracción de Rayos X de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ observando el efecto de la cantidad de surfactante y del tiempo de calcinado sobre las fases cristalinas. La composición de las fases cristalinas fue calculada con la ecuación (2.1). La fase monoclinica para los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ se estabilizó al aumentar el tiempo pasando de 0 minutos a 5h. Se tiene un 78% de peso de la fase monoclinica cuando se

calcina durante 0 minutos, 95% de peso cuando fue calcinada durante 5h, ver Figura 3.2a y 3.2b. Estas composiciones son independientes de la concentración de Pluronic, como se puede ver en la Figura 3.2c donde se muestra la misma composición de fases para concentraciones diferentes del surfactante. Un resumen de las propiedades físicas de los nanocristales se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Fases cristalinas, tamaño del cristal y de partícula para muestras de ZrO₂:Er y para las muestras de ZrO₂:Er-Yb preparadas con diferentes relaciones molares Pluronic P127/ZrO₂, calcinadas a 1000°C durante 0 minutos y 5h.

Pluronic (Rel. Molar)	Fase %	Tamaño del Cristal nm	Tamaño de partícula nm
0.0082 0 min ZrO ₂ :Er	Tetragonal (21.2)	32.2	54
	Monoclínica (78.8)	42.2	
0.0082 5 hr ZrO ₂ :Er	Tetragonal (4.9)	18.1	82
	Monoclínica (95.1)	79.8	
0.01 0 min ZrO ₂ :Er	Tetragonal (22.3)	36.5	48
	Monoclínica (77.7)	44.2	
0.01 5 hr ZrO ₂ :Er	Tetragonal (4.3)	10.5	62
	Monoclínica (95.7)	43.1	
0.0082 5 hr ZrO ₂ :ErYb	Tetragonal (85)	54nm	75
	Monoclínica (15)		

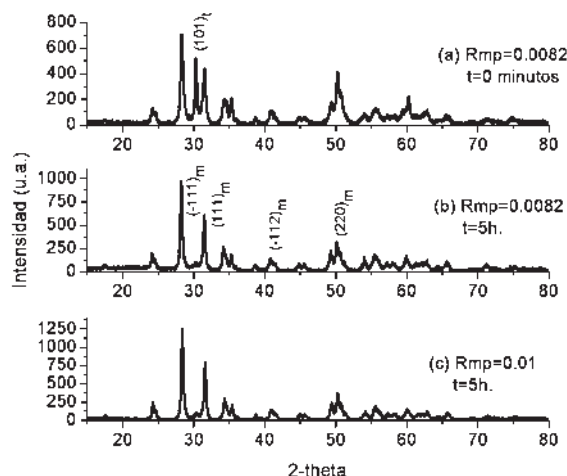


Figura 3.2 Patrones de difracción de Rayos X de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados a diferente relaciones molares $\text{Rmp}=\text{Pluronic}/\text{ZrO}_2$ y calcinados a 1000°C durante 0 minutos y 5h, como se indica. t=fase tetragonal y m=fase monoclinica.

En la Figura 3.3 se presenta la composición de las fases cristalinas de los nanocristales codopados con y sin surfactante. En el sistema codopado se tiene 40% de fase monoclinica comparado con el 95% obtenida en la muestra dopada; ambas muestras fueron calcinadas a 1000°C durante 5 h sin surfactante. Estos resultados nos muestran que a mayor concentración de iones en la composición de la fase cristalina mayor contenido de fase tetragonal, otros autores utilizaron mayores concentraciones de los iones dopantes logrando estabilizar a fase cúbica [48, 72]. Sin embargo, al agregar Pluronic en el sistema codopado, la fase tetragonal incrementa del 60% a 85% en peso, como lo muestra la Figura 3.3. Esto sugiere que el surfactante está contribuyendo a la formación de mayor contenido de nanocristales pequeños con fase tetragonal. Este fenómeno no se observó con la muestra de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

El tamaño promedio de los nanocristales se calcularon usando la ecuación de Scherrer [73]

$$D = (0.9)\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho de la mitad del pico de difracción más intenso y θ es el ángulo de difracción. El tamaño promedio de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ depende del tiempo de calcinado. Para las muestras preparadas

con $R_{mp}=0.0082$ y calcinadas a 1000°C , los nanocristales resultantes tienen un tamaño promedio de 54 nm y 37 nm para 5 h y 0 minutos de calcinado, respectivamente. Este calculo se corroboró por el método de Rietveld encontrando una similitud razonable en los tamaños calculados por los dos métodos. En la Tabla 3.1 se muestran los tamaños de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ calculados por el método de Rietveld. En la relación molar de surfactante también tiene efecto sobre el tamaño del nanocristal: para mayores concentraciones de surfactante se tienen nanocristales más pequeños. Por ejemplo para $R_{mp}=0.01$ el tamaño promedio de los nanocristales es 10nm y 43nm, para las fases tetragonal y monoclinica respectivamente, sin cambiar el contenido de la fase, como se muestra en la Tabla 3.1. El tamaño promedio del nanocristal de $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ es de 54nm para la fase tetragonal; este calculo se hizo con la ec. de Scherrer (3.1). Por lo tanto podemos concluir que, el contenido o tipo de ion (Er o Yb-Er) no afecta en forma directa en el tamaño del nanocristal, pero si afecta la composición de la fase, que a su vez modifica el tamaño.

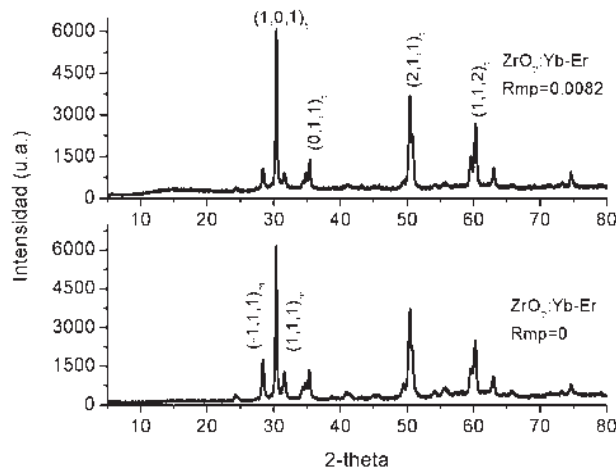


Figura 3.3 Patrones de difracción de Rayos X de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ sin surfactante $R_{mp}=0$ y con surfactante $R_{mp}=0.0082$ Pluronic, calcinados a 1000°C durante 5h. t=fase tetragonal y m=fase monoclinica

La caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR) de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con Pluronic nos proporcionan información sobre el contenido de compuestos orgánicos remanentes. Al igual que como se comportan los nanocristales al usar el surfactante CTAB, el surfactante Pluronic disminuye los OH's y los CO_2 conforme se

incrementa la relación molar hasta llegar a $R_{mp}=0.0082$, a partir de la cual los residuos incrementan nuevamente. Esto sugiere que esta es la concentración crítica micelar. La Figura 3.4a-b muestra los espectros de infrarrojo de las muestras con y sin surfactante. Los picos correspondientes a estos grupos orgánicos mencionados anteriormente están centrados entre $3000-3900\text{ cm}^{-1}$ y 2344 cm^{-1} respectivamente. La caracterización de todos los picos de las muestras sintetizadas sin surfactante se mostró en el capítulo anterior. Al incrementar el tiempo de calcinado de 0 minutos a 5h se ve un ligero incremento del pico del CO_2 (2344 cm^{-1}) véase la Figura 3.4c. Estos resultados sugieren que al ir introduciendo más surfactante, $R_{mp}=0.01$, se empiezan a tener vibraciones más intensas de los compuestos de C-H representado por los picos centrados en 1317, 1614, 1482, 1779 y 2010 cm^{-1} , de los OH's centrados en los picos en 3020, 3385 cm^{-1} y Zr-OH con picos centrados en 3716, 3921 y 3937 cm^{-1} [74]; véase la Figura 3.4d. Probablemente arriba de $R_{mp}=0.0082$ no se están formando micelas, por lo que no se pueden eliminar los compuestos orgánicos producidos por el agua y el EtOH sobre la superficie de las muestras. Se hizo también la caracterización por infrarrojo a las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ con y sin surfactante. Los picos característicos de estas muestras se pueden observar en la Figura 3.5. En esta Figura podemos observar que el surfactante elimina los OH's centrados en 3676, 3749 y 3820 cm^{-1} . Sin embargo en todas las demás bandas se observa un incremento en la absorción de estas, como lo muestra esta misma Figura.

3.3.2 Caracterización morfológica.

En la Figura 3.6 se muestran las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ muy dispersas cuando se preparan en presencia del surfactante P127. Con estos resultados se realizó un estudio de la distribución de las nanopartículas de zirconia dopadas [75, 76]. Los resultados muestran que al ir incrementando la relación molar de $M_{rp}=0, 0.0017, 0.0041, 0.0082$ y 0.01 calcinadas a 1000°C durante 5h se observa un incremento de la dispersión de las nanopartículas. Se observa también que disminuye el tamaño promedio de los nanocristales a 130, 104, 99, 92, 82, 62 nm , respectivamente. Véase las micrografías de las muestras $R_{mp}=0.0017, 0.0082$ y 0.01 en la Figura 3.6a,b-d. El tamaño de la nanopartícula depende del tiempo de calcinado, éstas se incrementan de 48 nm hasta 62 nm , para 0 min y 5 h para las muestras $R_{mp}=0.01$, respectivamente, como se muestra en

la figura 3.6c-d. Estos resultados se resumen en la Tabla 3.1. La distribución del tamaño de partícula es mucho más estrecha para aquellas preparados con el surfactante P127 en comparación con las preparados con el CTAB, como podemos ver en la figura 3.6e y d.

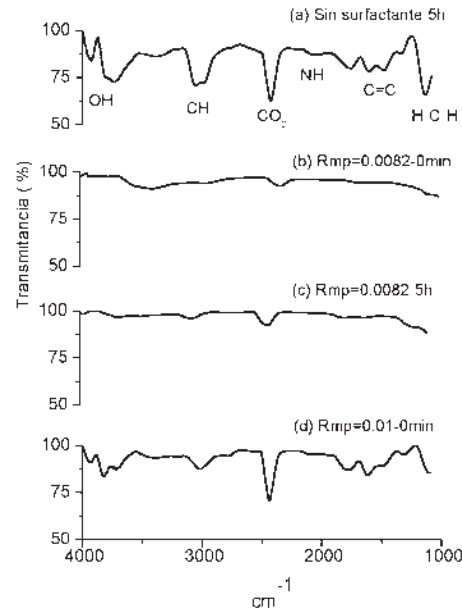


Figura 3.4 FTIR de los nanocrisales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparadas a diferentes relaciones molares de surfactante y diferentes tiempos de calcinado a una temperatura de 1000°C .

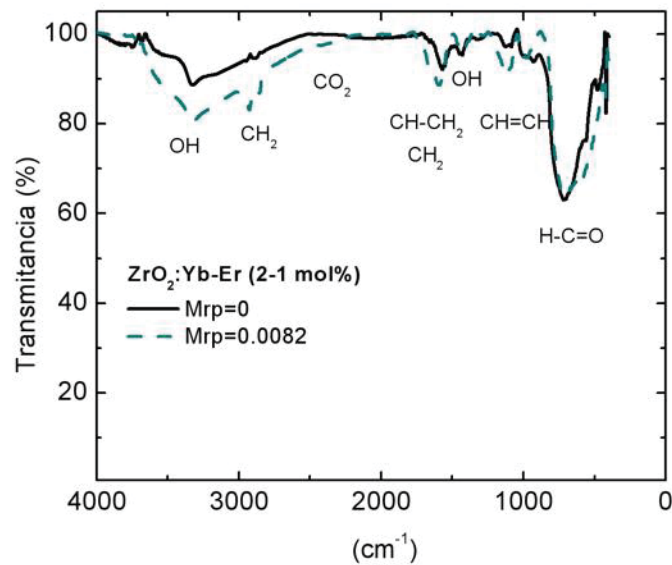


Figura 3.5 FTIR de los nanocrisales de $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ preparadas a $R_{mp}=0$ y $R_{mp}=0.0082$ calcinadas a una temperatura de 1000°C , durante 5h.

Las nanopartículas sintetizadas con $R_{mp}=0.0082$ para $ZrO_2:Er-Yb$ calcinadas a $1000^\circ C$ durante 5h tienen un tamaño de partícula promedio de 75nm, ligeramente más pequeñas que las de $ZrO_2:Er$, esto es debido a que tiene más fase tetragonal, los cuales son mas pequeños, véase Figura 3.7.

El mapeo químico realizado muestra la distribución del Er en las nanopartículas de $ZrO_2:Er$. Se observó una distribución uniforme de los iones en los nanocristales. Los puntos brillantes rojos representan los átomos de Er y los puntos azules y anaranjados corresponden al zirconio y al oxígeno respectivamente, véase Figura 3.8.

3.3.3 Propiedades fotoluminiscentes

Al incrementar la relación pluronic/ ZrO_2 en el sistema dopado se incrementa la emisión fotoluminiscente hasta una relación óptima de $R_{mp}=0.0082$. Arriba de esta relación molar la señal emitida empieza a disminuir, como se muestra en la Figura 3.9. En esta figura se observa la señal emitida por todas las muestras preparadas a diferentes relaciones molares. Los nanocristales preparados sin surfactante ($R_{mp}=0$) producen la emisión mas baja que cuando se introduce el surfactante. Al incrementar el Pluronic a $R_{mp}=0.0017$ y 0.0041 se observa que la emisión en luz verde se incrementa hasta siete veces con respecto a la muestra sin surfactante. Al agregar más surfactante hasta $R_{mp}=0.0082$, la señal emitida luminiscente se incrementa drásticamente hasta un orden de magnitud. Al incrementar aún más la cantidad de Pluronic, $R_{mp}=0.01$ la emisión disminuye en un 50% de la emisión producida al usar $R_{mp}=0.0082$, pero es mayor que la muestra preparada sin surfactante. Por lo tanto la relación molar $R_{mp}=0.0082$ es con la que se produce mayor emisión. La Figura 3.10a muestra el incremento de la señal en función del contenido de surfactante. Esta emisión es aproximadamente 600% mas intensa que la mejor muestra preparada con CTAB, véase la Figura 3.10b. La baja emisión luminiscente de las nanopartículas preparadas sin surfactante es muy probable que se deba a los residuos orgánicos que se identificaron anteriormente como son los OH, C-H, debidos al agua, alcohol y al n-propóxido usados en la síntesis. Estos residuos orgánicos promueven la relajación no radiativa de iones excitados produciendo así una emisión débil. con los residuos observados con espectroscopia IR, véase Figura 3.4.

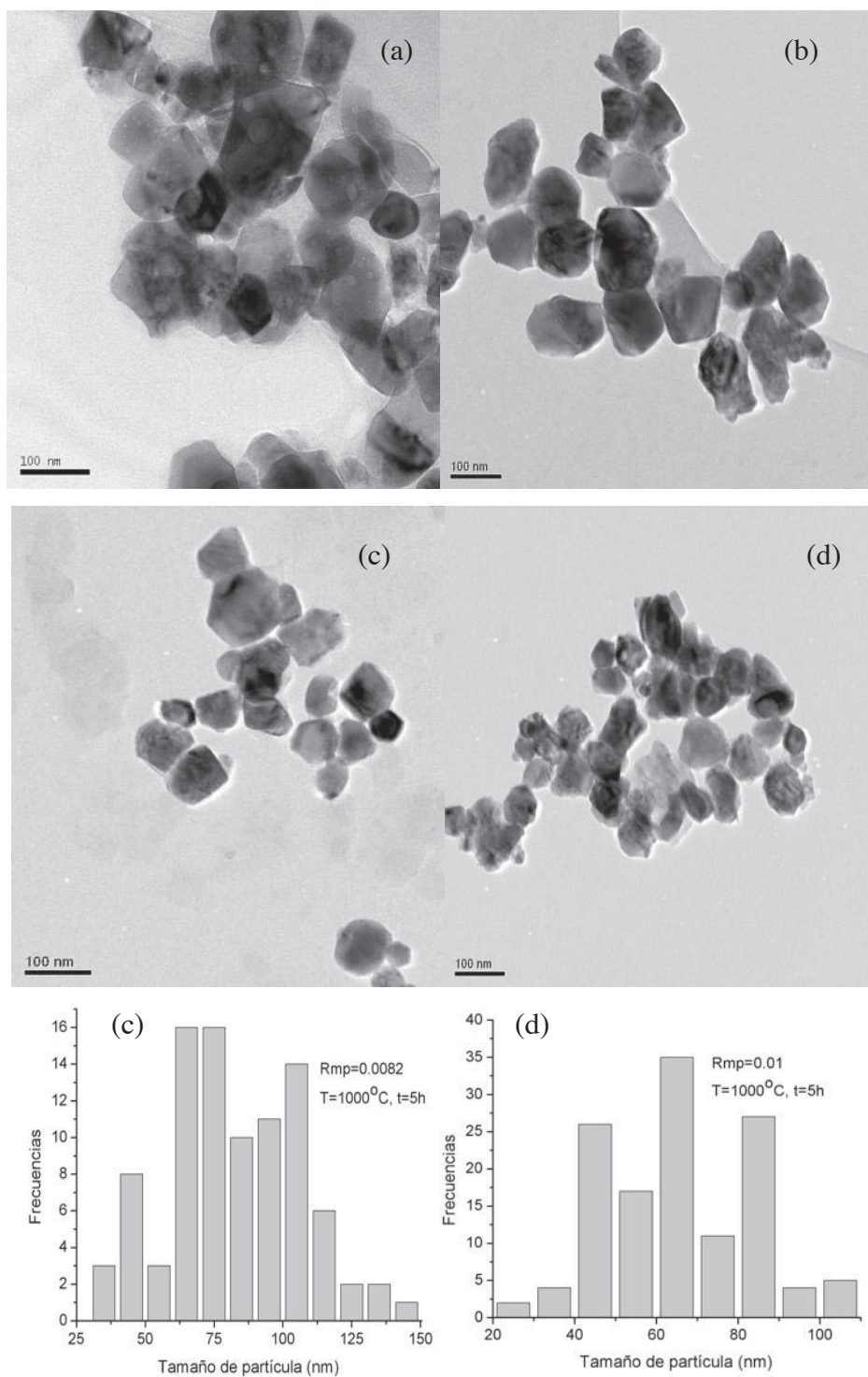


Figura 3.6 Micrografías típicas de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ calcinadas a 1000°C (a) $R_{mp}=0.0017$ durante 5h (130 nm) y (b) $R_{mp}=0.0082$, $t=5\text{ h}$, (81 nm) (c) $R_{mp}=0.01$ $t=0\text{min}$ (48 nm), y (d) $R_{mp}=0.01$, $t=5\text{ h}$, (62 nm). Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas (b) y (d).

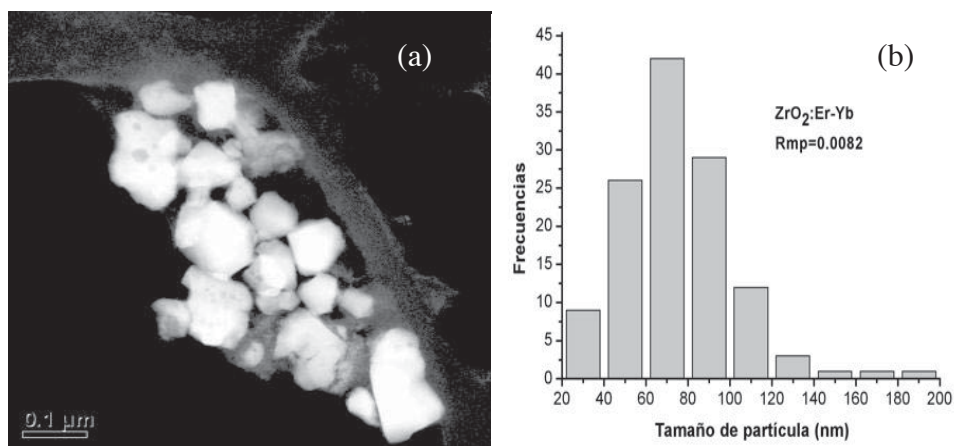


Figura 3.7 (a) Micrografía de nanopartículas de ZrO₂:Er-Yb, usando la técnica de campo oscuro. y su (b) distribución de tamaño de partícula.

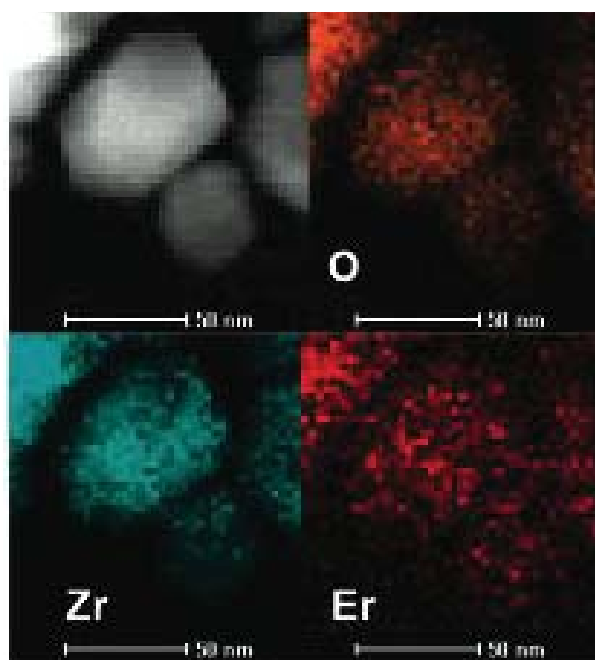


Figura 3.8 Mapeo químico de los átomos de O, Zr y Er en las nanopartículas de ZrO₂:Er, usando Rmp=0.0082, durante 5h.

Al ir incrementando el surfactante, este protege la superficie de las nanopartículas eliminando los residuos orgánicos, véase Figura 3.4. Estos resultados están en concordancia con los espectros de emisión. Por lo tanto, es claro que la luminiscencia incrementa porque hay menos procesos de relajación no-radiativos debido a la

eliminación de los contaminantes. Cuando se incrementa la cantidad de Pluronic hasta $R_{mp}=0.01$, la emisión luminiscente baja debido a procesos no radiativos producidos por los residuos orgánicos dada la saturación de grandes cantidades del surfactante que no se liberaron en el proceso de calcinación, véase Figura 3.3. Todas estas muestras tienen la misma composición de fase cristalina: 95% de fase monoclinica que no cambia con la cantidad de surfactante, como lo mencionamos en la sección de caracterización estructural, por lo que la fase cristalina no parece estar influyendo en la señal emitida.

El tiempo de calcinado también afecta la luminiscencia. Cuando se calcinan las muestras a 1000°C durante 0 minutos la emisión es más baja que cuando se calcina durante 5 h, con cualquier relación molar de surfactante, como se muestra en la Figura 3.11. Nuevamente, esto puede ser debido a los residuos orgánicos que no se alcanzan a liberar con el calcinado a los 0 minutos. Por otro lado no se observan grandes cambios en los espectros de IR, por lo que la diferencia en cantidad de las fases cristalinas sugiere que la fase tetragonal influye en la baja emisión (recordando que las muestras sintetizadas a 0 minutos tienen 20% mas de esta fase), es decir, la fase monoclinica promueve mayor eficiencia de emisión, lo que puede ser debido a la mayor asimetría de la red cristalina comparada con la fase tetragonal [31].

En el sistema codopado, $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ se observó una fuerte incremento en la señal fotoluminiscente emitida. Esto se debe al ión Yb que absorbe en forma más eficiente la señal de bombeo y que luego la transfiere en forma resonante al Er [32]. Las emisiones de luz azul, verde y roja del sistema codopado incrementan en un 6, 75 y 60% respectivamente con respecto a las muestras preparadas sin surfactante. Los espectros de emisión se muestran en la Figura 3.12. En esta figura podemos observar las tres bandas de emisión en el espectro visible del sistema codopado. La foto con emisión verde insertada corresponde al sistema codopado. Aquí incluimos el espectro de emisión de la $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con lo que podemos observar que es mucho menos intenso que el codopado. Esto se debe a que se tiene una baja concentración de Er, además de que este presenta una señal transversal de absorción menor a la del Yb. Se ha demostrado que el Yb codopado

con los iones Tm, Er, Ho es muy eficiente en la transferencia de la energía absorbida incrementando la emisión de estos iones por conversión hacia arriba [32, 33]

La emisión luminiscente generada en las bandas azul, verde y roja del sistema codopado $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$ la explicaremos con ayuda de la Figura 3.14. La excitación directa del Er es posible, produciendo una emisión verde (550nm) ($^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Sin embargo es más probable la transferencia de energía debido a una gran absorción del Yb. En este caso los iones del nivel excitado $^4\text{I}_{11/2}$ parcialmente se relajan en forma no-radiativa al nivel $^4\text{I}_{13/2}$ en donde algunos iones son promovidos al nivel $^4\text{F}_{7/2}$ por transferencia de energía desde la relajación de Yb o Er ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Del nivel $^4\text{F}_{7/2}$ decaen no radiativamente al nivel $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ produciendo una emisión de luz verde en 520 y 550 nm. Desde aquí, parcialmente decaen en forma no radiativa al nivel base $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ produciendo una emisión de luz roja centrada en 670 nm. A su vez, en alguna proporción, los iones son promovidos al nivel $^4\text{G}_{11/2}$ desde donde estos decae radiativamente al estado base produciendo una emisión de luz azul centrada en 410 nm.

Se ha reportado que los radicales OH^\cdot adsorbidos sobre la superficie pueden incrementar la banda roja de emisión y disminuir la intensidad de la banda de luz verde por un proceso de relajación ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$)-($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$). Esta relajación se explica por un proceso de resonancia con las vibración de los OH^\cdot . Esta relajación representa un cambio en la energía de aproximadamente 4000 cm^{-1} , la cual coincide con la energía de vibración de los OH [33], véase la Figura 3.14. En nuestro caso, como se incrementó la emisión en la banda de luz verde se sugiere esto como resultado de una reducción de los OH, como fue confirmado por FTIR.

En el sistema codopado se generan también las emisiones en 1040nm y $1.5\mu\text{m}$. Estas emisiones la podemos explicar con ayuda del esquema presentado en la Figura 3.14. La emisión en 1040 nm se debe a la absorción del ion Yb y consiste en que parcialmente los iones del nivel excitado $^4\text{I}_{11/2}$ se relajan al nivel $^4\text{I}_{15/2}$. Parcialmente los iones del nivel excitado $^4\text{I}_{11/2}$ se relajan no radiativamente al nivel $^4\text{I}_{13/2}$ y desde aquí se

relaja al estado base produciendo una emisión en 1.5 μm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Estas emisiones en 1040 nm y 1.5 μm del sistema codopado se incrementan también en un 70 y 79% respectivamente, en comparación con la muestra sin surfactante, como se muestra en la Figura 3.13. Este incremento de las bandas en 1040 y en 1.5 μm indican también la reducción de los OH [69] con el surfactante ya que se tiene más transferencia de energía del Yb al Er mediante procesos no radiativos.

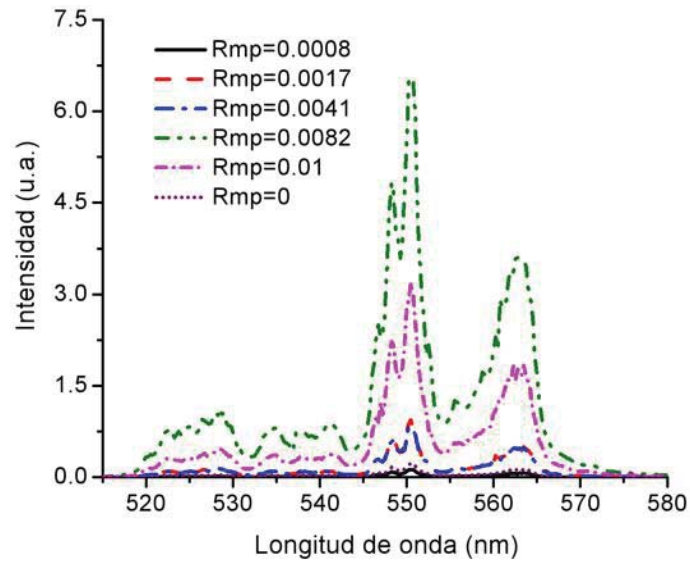


Figura 3.9 Espectros de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sintetizadas con diferentes relaciones molares de Pluronic/ ZrO_2 , calcinadas a 1000°C durante 5h.

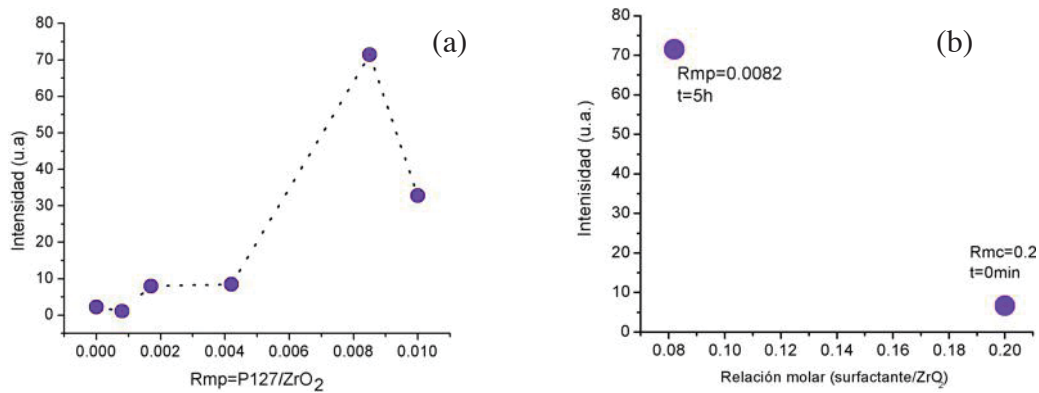


Figura 3.10. (a) Efecto de la concentración del surfactante P127 y del (b) tipo del surfactante CTAB y Pluronic sobre la intensidad de la emisión.

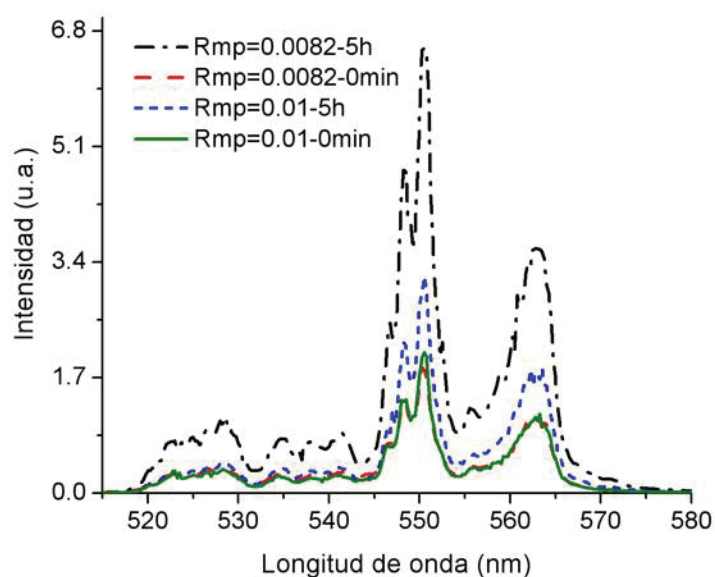


Figura 3.11 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ sintetizadas con diferentes relaciones molares de Pluronic/ ZrO_2 , calcinadas a 1000°C durante 5h y 0'.

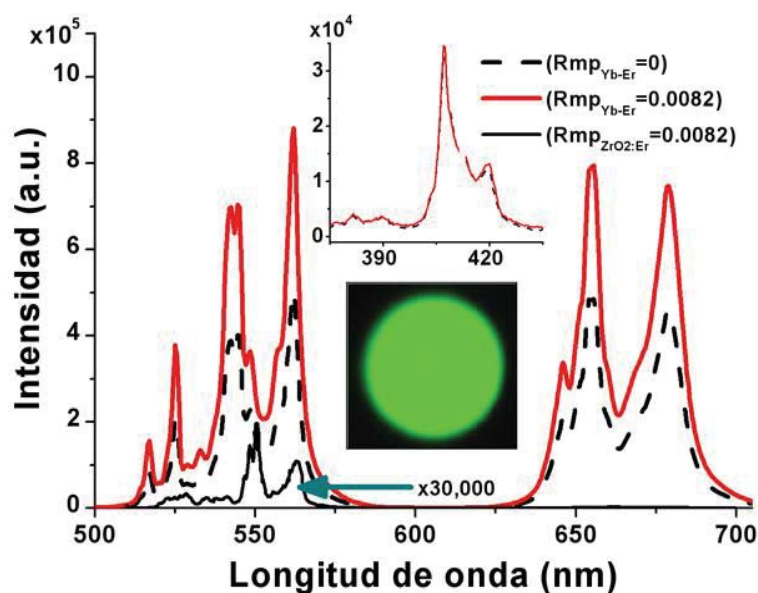


Figura 3.12 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, Er-Yb, la fotografía insertada es la emisión de la $\text{ZrO}_2\text{:Yb-Er}$. La línea negra sólida (x30,000) corresponde a la emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$.

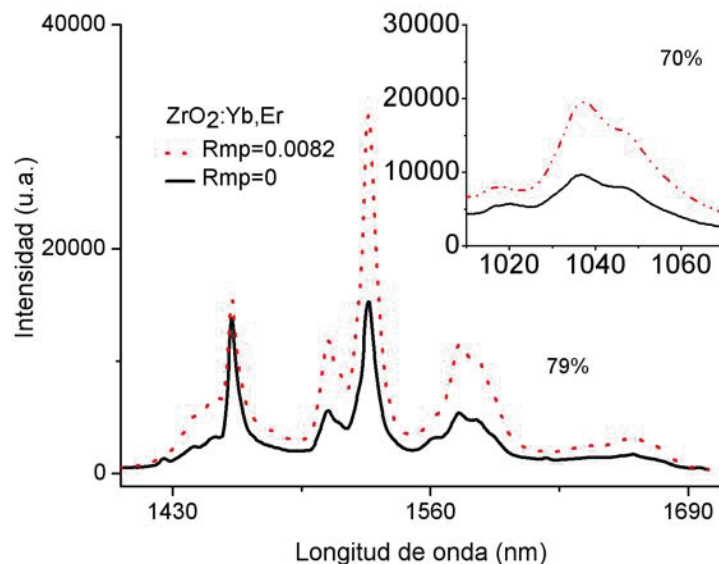


Figura 3.13 Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Yb,Er}$ en 1040nm y 1.5 μm sin surfactante $R_{mp}=0$ y con surfactante $R_{mp}=0.0082$.

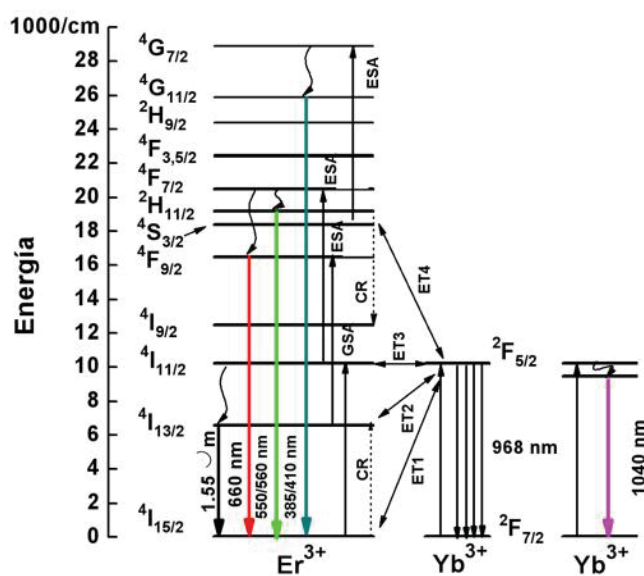


Figura 3.14 Diagrama de los niveles de energía del sistema codopado Er-Yb excitado con una longitud de onda de 970nm.

3.3.4 Tiempos de decaimiento.

Se estudió el efecto en los tiempos de decaimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ en relación al tamaño de partícula, de los residuos orgánicos (OH y CO_2) y

de la dispersión de las nanopartículas por el surfactante. El proceso de decaimiento de la intensidad de la luminiscencia con respecto al tiempo $I(t)$ después de que se deja de excitar la muestra a un tiempo $t=0$ es representado por la relación exponencial

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

donde τ es el *tiempo de decaimiento* [36]. A las intensidades observadas les aplicamos un logaritmo natural y a estos se les ajusta una recta, menos el inverso de la pendiente de dicha recta resulta ser τ ; véase por ejemplo la Figura 3.15.

La Figura 3.15 muestra el tiempo de decaimiento de la emisión en 550 nm para los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ en relación a la cantidad de surfactante y a los tiempos de calcinado a 1000°C . Los valores de los tiempos en relación al tamaño están listados en la Tabla 3.2. En la Figura 3.15 se muestra el tiempo de decaimiento de la muestra sin surfactante calcinada a 1000°C durante 5 h representado por la curva (a). Se observa que la curva se ajusta a una sola función exponencial mostrando un tiempo de decaimiento de $26\mu\text{s}$. Este tiempo tan corto es producido por la presencia de la alta concentración de impurezas tales como OH^- , CO_2 , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ que es corroborado mediante FTIR, y probablemente defectos superficiales producidos por el tamaño del cristal. Este efecto no es debido a la segregación de iones considerando la baja concentración de Er. La introducción de surfactante así como el incremento del tiempo de calcinado alarga el tiempo de decaimiento como se muestra en la Figura 3.15b y c, y se ajustan a dos funciones exponenciales. Los tiempos largos de decaimiento están relacionados con el tiempo de relajación del ion mientras que tiempo corto sugieren la presencia de un proceso de relajación adicional como puede ser la relajación no radiativa debido a los contaminantes. En el caso del decaimiento ajustado por una función biexponencial el tiempo efectivo de decaimiento se calcula con la ecuación:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (3.1)$$

donde t es el tiempo e I es la intensidad de la emisión.

El tiempo efectivo de decaimiento de las muestras preparadas con surfactante es de 200% ($\tau_{eff}=84 \mu s$), es más grande para las muestras preparadas sin surfactante. El tiempo largo incremento ~ 3 veces y tiene un tiempo de $115 \mu s$ para el tiempo corto o el tiempo natural, véase la Figura 3.15c. Este tiempo de decaimiento se parece a tiempos ya reportados en otras matrices [36, 77]. El alargamiento del tiempo de decaimiento sugiere una reducción de OH^- . Estos resultados sugieren que el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia de las muestras preparadas sin surfactante esta relacionado con las impurezas superficiales y quizás también por los defectos producidos por la relación superficie-volumen [78].

Para la muestra preparada con $Rmp=0.0082$ pero calcinada a $1000^\circ C$ durante menos tiempo (0 minutos), el tamaño del cristal es menor 54 nm y el tiempo efectivo de decaimiento disminuyó, siendo más corto ($\sim 50\%$) que la muestra calcinada durante 5 h. Véase Figura 3.15b. Probablemente al disminuir el tamaño de las nanopartículas la contribución al tiempo de decaimiento corto es producido por iones cercanos entre si o cercanos a la superficie [78].

Para altas concentraciones de surfactante $Rmp=0.01$ con un tiempo de calcinado de 5h el tiempo de decaimiento efectivo es el mismo que para la muestra $Rmp=0.0082$, calcinada durante el mismo tiempo, aunque el tamaño de partícula disminuyó, véase Tabla 3.2.

Para un tamaño de partícula más pequeño que la longitud de onda de la señal emitida, el tiempo de decaimiento de las nanopartículas (τ_{np}) es inversamente proporcional al índice de refracción del medio que lo rodea (n_s). El tiempo de decaimiento de la composición en bulto y de los nanocristales esta relacionada con la expresión [79]

$$\tau_{np} = \tau_{bc} \frac{n_{bc}}{n_{eff}} \quad (3.2)$$

donde, τ_{bc} y n_{bc} son tiempos de decaimiento e índice de refracción del cristal en bulto, respectivamente. El índice de refracción efectivo fue obtenido por la ecuación de Meltzer [80]

$$n_{eff} = (1 - x) \cdot n_s + x \cdot n_{bc} \quad (3.3)$$

donde x es el *filling factor*, que es el espacio ocupado por las nanopartículas.

Con tamaños de nanopartículas mas pequeños, se tienen tiempos de decaimiento largos, tal y como se muestra en el alargamiento del tiempo τ_{np} en la Tabla 3.2. Sin embargo, para las muestras con Rmp=0.01 donde el tamaño de la partícula se redujo, no fue observado un alargamiento del tiempo de decaimiento. En este caso en particular, se ha observado un incremento en las impurezas como son OH y CO₂, debido a altas concentraciones del Pluronic. También se sabe que al tener partículas pequeñas se incrementan los defectos superficiales los cuales afectan las propiedades ópticas. Esto sugiere que el efecto que las impurezas tienen en el tiempo de decaimiento es mas fuerte que el efecto que tiene el tamaño de las partículas. La reducción del tamaño del cristalito alarga el tiempo pero las impurezas lo acortan. El efecto de las impurezas es observado en la muestra preparada con la relación molar optima Rmp=0.0082, calcinada a 0 minutos, resultando en un tiempo de decaimiento más corto aun cuando el tamaño de partícula es reducido.

El tiempo de decaimiento de los nanocristales codopados de ZrO₂:Yb-Er presentan también un incremento en el tiempo de decaimiento efectivo con el uso de surfactante P127 y más aún con la relación óptima Rmp=0.0082. El tiempo de decaimiento efectivo fue de 320 μ s y 370 μ s para la banda de luz verde sin surfactante Rmp=0 y con surfactante Rmp=0.0082, respectivamente. Sin embargo para la muestra sin surfactante se ajusta una sola exponencial para los tiempos de decaimiento observados. Por otra parte, para la muestra con surfactante se observa un tiempo de decaimiento mas largo de 398 μ s que significa un incremento de ~22%. El tiempo de decaimiento efectivo para la banda de luz roja sin y con surfactante fue de 395 y 420 μ s, respectivamente. Se

observa un incremento tan solo de ~5%. La diferencia entre los tiempos corto y largo de la muestra con surfactante es de ~30 μ s. Véase la Figura 3.16.

El incremento del tiempo efectivo (4.3 ms) en la señal emitida en la banda de 1.5 μ m fue muy insignificante al usar surfactante, solamente 0.5%. Sin embargo un incremento de ~8% y ~4% fue observado para el tiempo de decaimiento corto y largo, respectivamente, véase Figura 3.17. Se observó también un incremento considerable del tiempo de decaimiento efectivo de la emisión del Yb (1036 nm) llegando a 825 μ s, que representa un incremento de 21% comparada con la muestra preparada sin surfactante. Sin embargo, el incremento al usar surfactante fue del 40% en el tiempo de decaimiento lento (de 895 μ s a 1.26 ms), véase Figura 3.17. Este tiempo de decaimiento alargado sugiere un incremento de las probabilidades de transferencia de energía para producir emisión de luz verde y roja.

Tabla 3.2 Tamaño de partícula y tiempo de decaimiento fluorescente en función del Pluronic-P127 y tiempo de calcinado de las muestras de ZrO₂:Er.

Muestra	Tiempo de calcinado	Tamaño de partícula	Tiempo de decaimiento corto	Tiempo de decaimiento largo	Tiempo de decaimiento efectivo
Rmp=0	5h	90nm	26	--	26
Rmp=0.0082	5h	81nm	85	115	84
Rmp=0.0082	0'	54nm	38	48	39
Rmp=0.01	5h	62nm	81	107	85

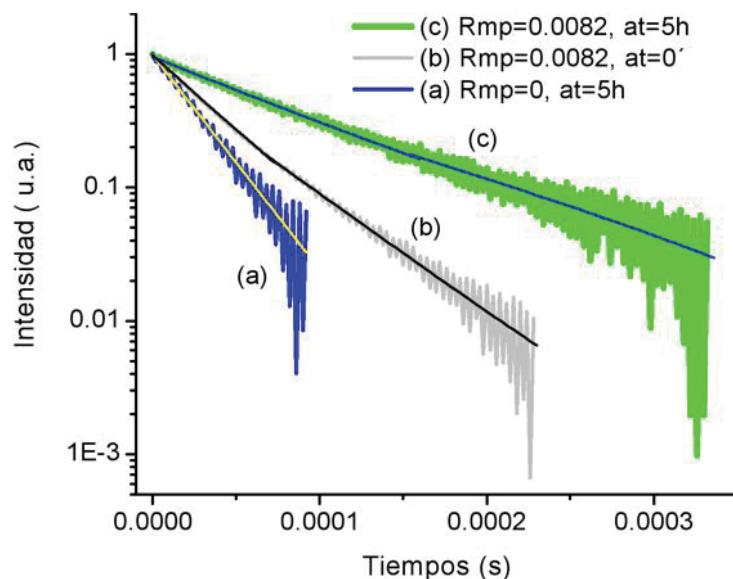


Figura 3.15 Tiempos de decaimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con diferentes relaciones molares de surfactante (R_{mp}) y tiempos de calcinado. (a) Sin surfactante ($\tau_{rap}=26 \mu\text{s}$), (b) $R_{mp}=0.0082$, $t=0'$ ($\tau_{rap}=38 \mu\text{s}$, $\tau_{len}=48 \mu\text{s}$) y (c) $R_{mp}=0.0082$, $t=5 \text{ h}$ ($\tau_{rap}=85 \mu\text{s}$ y $\tau_{len}=115 \mu\text{s}$).

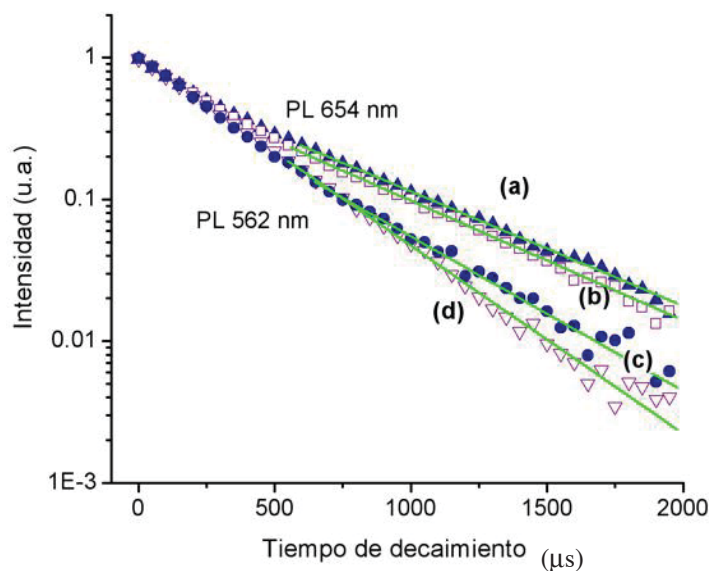


Figura 3.16 Tiempo de decaimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ en 1040 nm y $1.5 \mu\text{m}$. El tiempo efectivo τ_{eff} para la banda de luz verde (562nm) con surfactante es de (a) $320 \mu\text{s}$, sin surfactante (b) $340 \mu\text{s}$, el tiempo para la banda roja (65nm) con surfactante es (c) $420 \mu\text{s}$ y sin surfactante (d) $395 \mu\text{s}$.

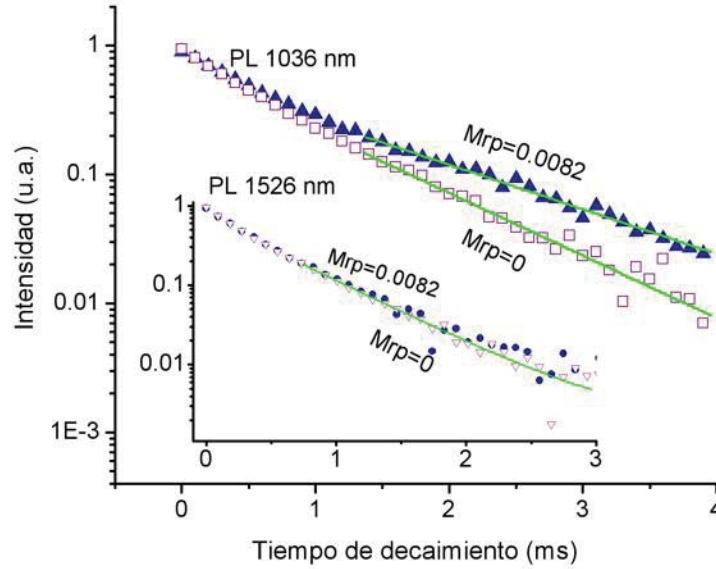


Figura 3.17 Tiempo de decaimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-Yb}$ en 1040 nm y $1.5\mu\text{m}$. El tiempo efectivo τ_{eff} para la banda en 1036 con surfactante es de (a) 825 μs , sin surfactante (b) 680 μs , el tiempo para la banda roja (65 nm) con surfactante es (c) 4.3 ms y sin surfactante (c) 4.3 ms.

3.4 Conclusiones.

Nanocristales de Zirconia (ZrO_2) dopada con Er al 0.2 mol% y codopada con Er-Yb al 1-2 mol% fueron preparados con un surfactante no-iónico Pluronic P-127. Para las muestra dopadas se incrementó la luminiscencia en un orden de magnitud y para la muestra codopada se incremento en un 70%, con la relación molar $R_{\text{mp}}=0.0082$. Sin embargo las muestras codopadas muestran una mayor emisión que las dopadas. Los nanocristales se observaron muy dispersos cuando se uso surfactante P127. En el sistema codopado el surfactante estabiliza la fase tetragonal y con el tiempo de calcinado a 5 h estabiliza la fase monoclinica en el sistema dopado. Los tiempos de decaimiento son mas afectados por los residuos orgánicos que por otros factores como es el tamaño de la nanopartícula o por la composición de las fases.

Capítulo 4

Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ por el método de precipitación usando CTAB y Pluronic P127.

4.1 Introducción.

4.2 Desarrollo experimental.

4.2.1 Síntesis de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$.

4.2.2 Caracterización estructural y morfológica.

4.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas.

4.3 Resultados.

4.3.1 Caracterización estructural.

4.3.2 Caracterización morfológica.

4.3.3 Propiedades fotoluminiscentes.

4.4 Conclusiones.

4.5 Bibliografía.

4.1 Introducción

En este capítulo se reporta el estudio de la preparación de nanocristales de Zirconia (ZrO_2) dopada con Erblio (Er) y con Europio (Eu) y su resultante emisión fotoluminiscente. Los nanocristales fueron preparados por el método de *precipitación* usando el surfactante catiónico CTAB y el no-iónico Pluronic P127. El ión de *Eu*, el cual por primera vez se menciona en este trabajo, emite fluorescencia por un proceso diferente a los iones de Er e Yb. Este ión se excita con luz UV produciendo una emisión roja [81, 82]. El Europio es un ión que ha llamado mucha la atención para sus aplicaciones en diferentes dispositivos tales como en lámparas tricolores fluorescentes [83] sus potenciales aplicaciones en LED's y pantallas [84], etc. Esta tierra rara ha sido extensamente estudiada como dopante en Y_2O_3 . De hecho, este fósforo es utilizado en combinación con otros en los procesos fluorescentes siendo donadores de energía. También ha sido introducido en otras matrices tales como Lu_2O_3 , YAG, ZrO_2 , etc., típicamente preparados por reacción sólida. Utilizando el método de precipitación se obtuvieron tamaños nanométricos de partícula, en un rango de 8 hasta 50 nm. El método de precipitación se ha utilizado para preparar diferentes óxidos dopados, por los resultados sobre el tamaño nano de las partículas y las buenas propiedades fotoluminiscentes obtenidas [17, 85]. Se han hecho varios estudios del efecto de diferentes tipos de surfactante y del tipo de solvente en el tamaño, morfologías de óxidos diferentes a la zirconia [15, 40, 82, 86-89]. Los tamaños de los nanocristales obtenidos son tan pequeños (alrededor de 10 nm) que son 75% más pequeños que los obtenidos por el método de sol-gel. Se estudió el efecto que tiene en la relajación el uso en la síntesis de la relación agua/etanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$), cantidad de surfactante y lavado de la muestra. También se estudió la relación que tienen estas variables sobre la composición de las fases cristalinas, morfología y residuos orgánicos. También, se relacionaron estos parámetros sobre la emisión fotoluminiscente obtenida.

4.2 Desarrollo experimental.

4.2.1 Síntesis de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$

Se prepararon por el método de precipitación nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ dopados al 0.2 mol% y al 2 mol% respectivamente. Para la preparación de los

nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ se uso CTAB y para los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ se usó Pluronic-P127. Se agrego una alta concentración de dopante de Eu ya que se ha reportado emisiones intensas a estas concentraciones [31]. El método de preparación consiste en mezclar en agua destilada la sal de circonio, ZrCl_2 con nitrato de erbio ó con cloruro de europio, según sea el caso. Para fines prácticos de escritura le llamaremos $100\% \text{H}_2\text{O}$. La solución se mantiene en agitación hasta que se disuelva completamente. Después de esto se agrega el surfactante a las diferentes relaciones molares $\text{Rmc}=\text{CTAB}/\text{ZrO}_2=0, 0.2, 0.6, 0.8$ y $\text{Rmp}=\text{Pluronic}/\text{ZrO}_2=0, 0.0041, 0.0082, 0.01, 0.02, 0.03$. Se estudió el efecto del contenido de etanol absoluto y del surfactante sobre la morfología de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ preparando tres muestras, las cuales las describiré de la manera siguiente. Se agrega la sal de circonio o de cloruro de europio a una solución de **(a)** 50% EtOH y 50% H_2O y **(b)** 100% EtOH. En estas dos muestras se usó surfactante a $\text{Rmp}=0.0082$ y **(c)** 100% EtOH sin surfactante, $\text{Rmp}=0$. Para la precipitación de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ se uso hidróxido de amonio diluido al 15% y al 30% respectivamente. Se agregó 60 ml de hidróxido de amonio en todas las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ preparadas con 100% agua ó 50% $\text{H}_2\text{O}/50\%$ EtOH y 90 ml a las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ cuando se usa 100% EtOH, ajustando a un $\text{pH}=11$.

Las soluciones obtenidas fueron transferidas a un autoclave, para llevar a cabo el proceso hidrotermal a 80°C por 24 hrs. Las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparadas con CTAB, no fueron lavadas. Las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ preparadas con Pluronic fueron lavadas con agua y etanol 3 veces en una centrifugadora. Los dos tipos de fósforos fueron secados en una mufla a 80°C durante 20 hrs. Después del secado los polvos se muelen en un mortero de ágata para luego ponerlos en un crisol de porcelana y someterlos a un proceso de calcinado térmico a 1000°C durante 0 minutos y 5 h para la $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$, respectivamente (en el capítulo 2 se describe en detalle el proceso de calcinado). Estos tiempos fueron escogidos porque en el proceso sol-gel usando CTAB la muestra que presentó mayor señal fotoluminiscente emitida fue cuando esta se calcinó a 0 minutos, y cuando se usó Pluronic la mejor señal se obtuvo cuando la muestra se calcinó durante 5h.

4.2.2 Caracterización estructural y morfológica.

La caracterización de la composición de la fase cristalina de las muestras se hizo por DRX. El estudio del contenido de residuos orgánicos en los nanocristales se caracterizó por FTIR. La morfología de las nanopartículas se observó por TEM. La información de cada equipo usado se presentó detalladamente en el capítulo 2.

4.2.3 Mediciones de las propiedades ópticas

Las mediciones de la fotoluminiscencia de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ se realizaron excitando las muestras con un diodo láser centrado en 970 nm; este procedimiento también se explica con detalle en el capítulo 2. Se compactaron los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ obteniendo una pastilla. Las pastillas fueron preparadas aplicando una presión de 5 ton con 0.20 gr de polvo durante un minuto. Los espectros de luminiscencia de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ fueron obtenidos al ser excitada la pastilla de estos nanocristales con una lámpara de Xenón de 75 W. La longitud de onda usada para excitar estos nanocristales esta centrada en 256 nm. No se pusieron los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ en un capilar como se realizó con los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ porque el capilar absorbe la longitud de onda de excitación centrada en el UV. En la Figura 4.1 se presenta el esquema del desarrollo experimental de este estudio.

4.3 Resultados

4.3.1 Caracterización estructural.

No se encontraron más cambios en la composición de la fase cristalina de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ cuando se introduce CTAB que los ya mencionados en el capítulo 2, y para no ser repetitivos no se presentaron estos resultados. Sin embargo, se encontraron diferencias en la composición de las fases cristalinas en los nanocristales de ZrO_2 dopados con Eu, resultado de la diferente concentración manejada con respecto a la usada con Er. Se ha reportado que la composición de la fase depende de la concentración de iones lantánidos introducidos como se mencionó en el capítulo 2. También se encontró que relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ afecta la composición de la fase cristalina. La fase cristalina de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ calcinados a 1000°C durante 5 h es 100% tetragonal, como lo muestra el difractograma de la Figura 4.2(a). Al agregar la máxima cantidad de

surfactante que se estudió ($R_{mp}=0.3$) se observa un pequeño pico centrado en 28.20° que corresponde a la fase monoclinica en un 5% en peso. En esta síntesis solo se uso agua (100% H_2O) en la dispersión de las sales. Véase la Figura 4.2(b).

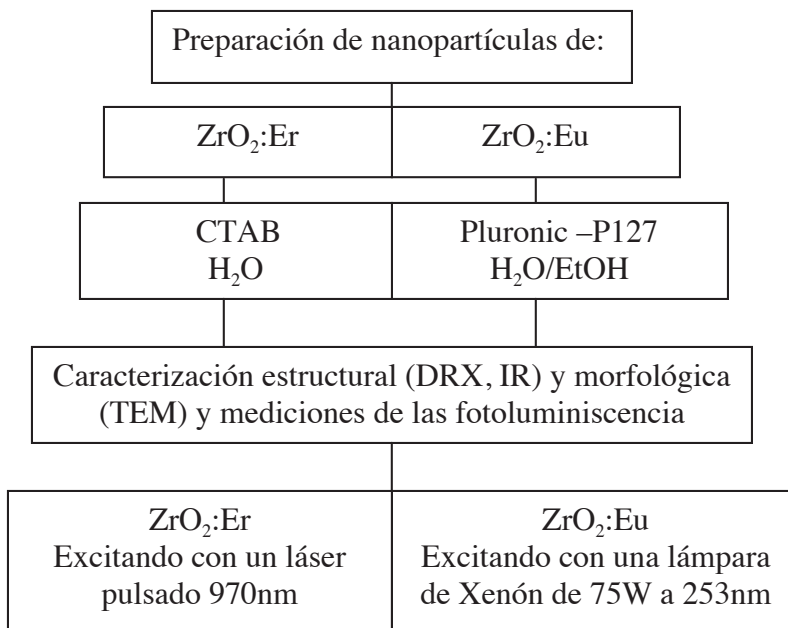


Figura 4.1 Esquema del desarrollo experimental para la preparación y caracterización de las nanopartículas de $ZrO_2:Er$ y $ZrO_2:Eu$ por el método de precipitación.

Se estudió el efecto del alcohol sobre la fase cristalina de la $ZrO_2:Eu$. Al agregar 50% de EtOH en la dispersión de las sales y con una relación molar de $R_{mp}=0.0082$, se obtuvo la misma fase tetragonal (100%), véase la Figura 4.3. Sin embargo, sí se observaron cambios en esta fase al usar solamente alcohol (100% EtOH). La fase tetragonal disminuyó en un 50%, incrementando la fase monoclinica, véase la Figura 4.4(a). Estos resultados se obtuvieron con la ecuación 2.1. También el surfactante muestra un efecto sobre el contenido de las fases. Se tiene un 70% de la fase tetragonal cuando no se agrega surfactante $R_{mp}=0$, y al agregar este disminuye la fase tetragonal a un 50%, véase Figura 4.4(a,b). No se muestra una diferencia sustancial en el contenido de la fase al incrementar la temperatura hidrotermal de 80 a $140^\circ C$; la fase tetragonal solo se incrementa en un 3%, véase la Figura 4.4(b,c). En conclusión tenemos que la presencia del surfactante, y el etanol propicia a la formación de la fase monoclinica.

El lavado y el tipo de solvente de los nanocrisales obtenidos es muy importante para la eliminación de residuos orgánico y por lo tanto para la luminiscencia [28]. Se realizó una comparación de los residuos orgánicos con las muestras lavadas y preparadas por sol-gel ($R_{mc_s}=0.2$) y la muestras sintetizada por precipitación que no fueron lavadas ($R_{mc_p}=0.2$), véase la Figura 4.5.

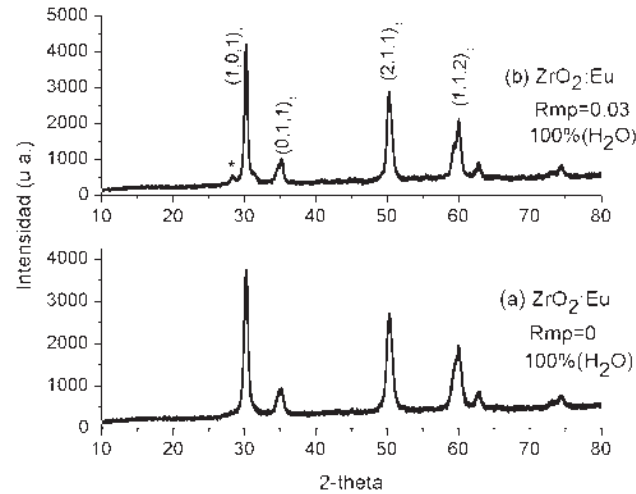


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras de $ZrO_2:Eu$ (2 %mol), preparadas (a) sin surfactante y (b) con surfactante a una relación molar $R_{mp}=0.3$, preparadas solamente en H_2O . Los picos de difracción marcados con (*) corresponden a los picos característicos de la fase monoclinica y t = fase tetragonal.

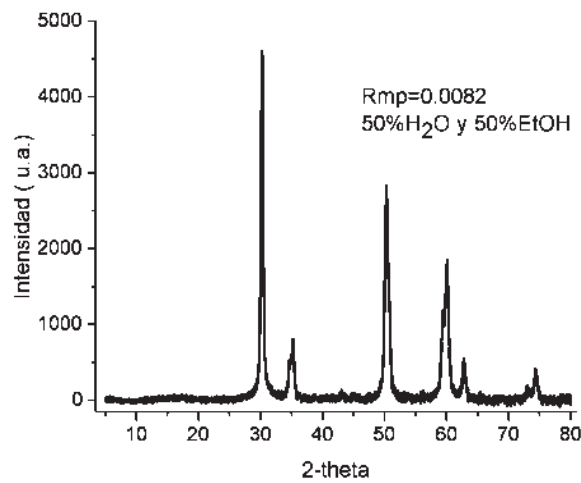


Figura 4.3 DRX de la muestra $R_{mp}=0.0082$ preparados con 50% H_2O y 50% EtOH.

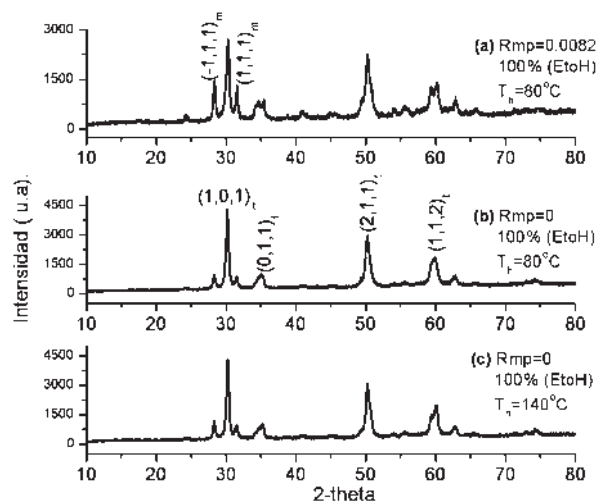


Figura 4.4. DRX de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ preparados por precipitación con diferentes temperaturas en el proceso hidrotérmico. Donde m = fase monoclinica y t = fase tetragonal.

Los residuos orgánicos de las muestras preparadas por el método de precipitación sin lavar son representados por las bandas de absorción asociadas a las impurezas del proceso, véase Figura 4.5(a). Los picos centrados en 3854, 3556 y 1652 cm^{-1} representan las vibraciones de los OH's. Los picos centrados en 2978 y 1108 cm^{-1} son probablemente debidos a SiO_2 ; una posible contaminación con el crisol. Por otra parte el pico centrado en 2472 cm^{-1} es debido a vibraciones de $-\text{N}-$, las bandas centrados en 2126 y 2000 cm^{-1} son debidos a vibraciones de $-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ y el pico centrado en 1542 cm^{-1} es debido a vibraciones $\text{C}=\text{N}$. Del mismo modo el pico centrado en 1378 cm^{-1} es debido a nitratos introducido por el CTAB, los picos centrados en 1204, 944 y 786 cm^{-1} son debidos a $\text{C}-\text{H}$, y el pico centrado en 690 cm^{-1} es debido a vibraciones de $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Finalmente los picos en 502 y 430 cm^{-1} son debidos a $\text{R}_1\text{CH}+\text{CHR}_2$ y $\text{Zr}-\text{O}$ respectivamente. Los compuestos asociados a las bandas resonantes mostradas arriba fueron investigados en [74, 90]. Las bandas de las muestras lavadas y preparadas por sol gel ya fueron analizadas en el capítulo 2.

Las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ preparadas con $\text{Pl27/ZrO}_2=0.0082$ usando 50% agua y 50% EtOH y lavadas, presentan bandas de absorción centradas en 3914, 3788 y 3414 cm^{-1} las cuales son debidas a los OH's. El pico centrado en 2338 cm^{-1} es debido al CO_2 , los picos centrados en 1628, 1618 cm^{-1} están asociados a agua cristalizada, los picos

centrados en 1064 y 1012 cm^{-1} son debidos a las vibraciones de C-N y los picos centrados en 856 y 586 cm^{-1} son debidas a las vibraciones NH_2 introducidos por el hidróxido de amonio. También, el pico centrado en 1006 cm^{-1} es debido al KBr utilizado en las mediciones de los espectros de FTIR y el pico centrado en 466 cm^{-1} es debido a las vibraciones de Zr-O. No se presentará todo el espectro de esta muestra. Se mostró solamente el efecto del hidróxido de amonio y el de la variación de relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ en el porcentaje de la absorción de las bandas producidas por estos materiales.

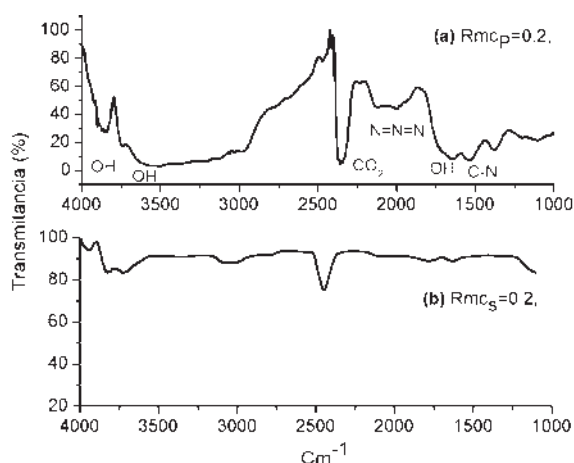


Figura 4.5. FTIR de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparadas por el método (a) de precipitación sin lavar a la muestra $\text{Rmc}_P=0.2$ y (b) sol-gel lavando la muestra $\text{Rmc}_S=0.2$. Estas muestras fueron calcinadas a 1000°C durante 0 minutos.

En la Figura 4.6A se muestra la banda de absorción de C-N centrada en 1064 - 1012 cm^{-1} debida al hidróxido de amonio. Se observa que la absorción de esta banda depende de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Se incrementa el porcentaje de absorción cuando se usa 100% agua en la preparación de la muestra. Sin embargo, disminuye este cuando se introduce en la preparación de la muestra EtOH.

Las bandas de los OH's centradas en 3788 , 3702 y 3414 cm^{-1} se muestran en la Figura 4.6B. Cuando la muestra es preparada con 100% H_2O , se observa un incremento en el porcentaje de absorción de la banda 3414 cm^{-1} con un pico débil en 3700 cm^{-1} , véase la Figura 4.6B(a), que cuando se prepara la muestra solo con EtOH, véase la Figura

4.6B(c,d). Cuando las muestras se preparan con 100% EtOH el porcentaje de absorción mostrado de la banda en 3702 cm^{-1} se incrementa y apareció otra banda centrada en 3788 cm^{-1} . La muestra preparada con 50% de H_2O y 50% de EtOH presenta un porcentaje menor de absorción en 3414 cm^{-1} , que la muestra preparada solo con agua y no se observa la banda en 3788 cm^{-1} , véase la Figura 4.6B(b).

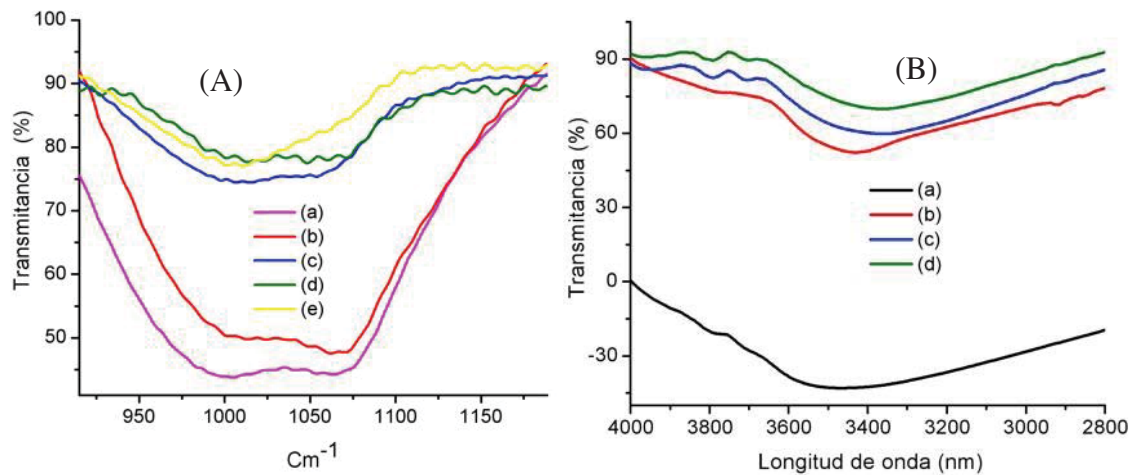


Figura 4.6. Espectros de infrarrojo de los nanocrisales de $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ en el rango de: **(A)** 900 a 1150 cm^{-1} (a) $\text{Rmp}=0$, 100% H_2O , (b) $\text{Rmp}=0.0082$, 100% H_2O , (c) $\text{Rmp}=0.0082$, 50% H_2O y 50% EtOH, (d) $\text{Rmp}=0.0082$, 100% EtOH, (e) $\text{Rmp}=0$, 100% EtOH. **(B)** 4000 a 2600 cm^{-1} (a) $\text{Rmp}=0.0082$, 100% H_2O , (b) $\text{Rmp}=0.0082$, 50% H_2O y 50% EtOH, (c) $\text{Rmp}=0.0082$, 100% EtOH, (d) $\text{Rmp}=0$, 100% EtOH. Estos nanocrisales fueron preparados a una temperatura hidrotermal de 80°C .

Se estudió el efecto de la temperatura hidrotermal sobre el porcentaje de los residuos orgánicos en las muestras preparadas sin surfactante $\text{Rmp}=0$ y preparadas con 100%EtOH, llevadas a una temperatura de 1000°C durante 5h. En la Figura 4.7 se muestra como la temperatura del proceso hidrotermal ayuda a la disminución de los OH's adsorbidos sobre la superficie de los nanocrisales. Las muestras llevadas a 140°C presenta mayor porcentaje de absorción de los OH's que los nanocrisales llevados a un proceso hidrotermal a 200°C . Sin embargo los espectros muestran un exceso de OH's comparándolos con los espectros con surfactante y preparadas con 50% H_2O -50% EtOH. Para su comparación véase la Figura 4.6B(b).

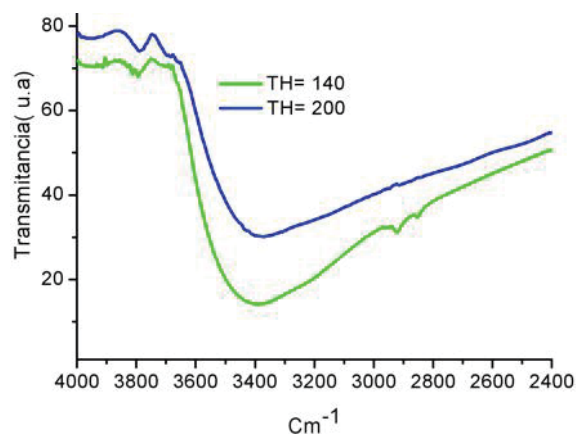


Figura 4.7 FTIR de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$, preparadas con $R_{mp}=0$, 100%EtOH a dos temperaturas hidrotermales (a)140°C y (b) 200°C.

4.3.2 Caracterización morfológica.

Las muestras preparadas por precipitación con CTAB muestran nanopartículas esféricas de tamaño promedio de 100 y 60 nm sin y con surfactante, respectivamente. Estas nanopartículas tienen un tamaño muy uniforme como lo muestran las gráficas de distribución de la Figura 4.8(a,b). También se observa una menor aglomeración de las nanopartículas al incrementar el contenido de CTAB. Para precipitar estas nanopartículas se usó un hidróxido de amonio al 15%. Se estudió también la morfología y el tamaño de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ usando CTAB en la preparación, solo que ahora la precipitación se hizo con hidróxido de amonio al 30%. Con este hidróxido más puro se observaron nanopartículas más pequeñas con tamaño promedio de 30 nm, véase la Figura 4.9. Sin embargo, estas nanopartículas se observan más grandes y aglomeradas que al usar P127. Esto motivó que se hiciera un estudio más profundo de muestras preparadas con Pluronic-P127, surfactante con el cual se obtuvieron tamaños de partículas más uniformes que cuando se prepararon por sol-gel. El tamaño promedio de las nanopartículas de ZrO:Eu preparadas con 100% H_2O es de 18 nm. Y cuando los nanocristales se preparan con la relación 50% H_2O y 50% EtOH el tamaño promedio se incrementa a 23 nm, como se muestra en la Figura 4.10. Cuando se preparan estas nanopartículas con 100% EtOH con la relación molar de $R_{mp}=0.0082$ se observa una combinación de nanopartículas y nanobarras formadas por un autoensamble de nanocristales. Se tiene aproximadamente un 60% de nanobarras en la muestra.

Incrementando la temperatura hidrotermal no se observa un incremento sustancial en la formación de las barras, véase la Figura 4.11 (a y b). Se estudió también el efecto solamente del alcohol sobre la formación de las nanobarras. Se preparó una muestra sin usar Pluronic con 100% alcohol y se observó que el alcohol tiende a iniciar la formación de las nanobarras, teniendo un aproximado de 15% de estas barras inmersas en nanopartículas aglomeradas, véase la Figura 4.12(a). A su vez se estudió el efecto de la temperatura hidrotermal (80, 140 y 200°C) sobre la formación de las barras y se determinó que no ayuda a la formación de estas, véase Figura 4.12(b). Con esto concluimos que los factores que ayudan a la formación de las barras es la presencia de 100% EtOH y el surfactante Pluronic P127. Para la formación de un 100% de barras se tendrá que explorar con más cantidad de Pluronic en trabajos futuros para ver si esto aumenta la formación de las barras.

4.3.3 Propiedades fotoluminiscentes

La Figura 4.13 muestra el espectro de emisión fotoluminiscente de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$. En el espectro de emisión se observa un poco de ruido, de fondo debido a que la emisión es muy débil. Sin embargo, no es diferente en la estructura del espectro de las muestras preparadas por sol-gel. La emisión luminiscente de luz verde, centrada en 550 nm, esta asociada a la transición $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. La generación de esta emisión fue explicada en el capítulo 2 con detalle. La Figura 4.14 muestra el efecto del CTAB sobre la luminiscencia. La luminiscencia incrementa cuando se agrega CTAB hasta $R_{\text{mc}}=0.6$ a las muestras y se calcinan a 1000°C durante 0 minutos. Este incremento es muy pequeño, probablemente debido a que las muestras no están lavadas y aun tienen contaminantes, los cuales hacen que los iones se relajen en forma no radiativa. De cualquier forma, los resultados sugieren que con el incremento de CTAB se incrementa la señal emitida. Tal incremento es asociado principalmente a la reducción de los OH's por el surfactante. La disminución de tamaño del nanocristal, permite un incremento de iones en forma local reduciendo la separación entre iones y por lo tanto incrementando la interacción, lo que finalmente produce un incremento en la emisión por conversión hacia arriba, como se mostró en el capítulo 1.

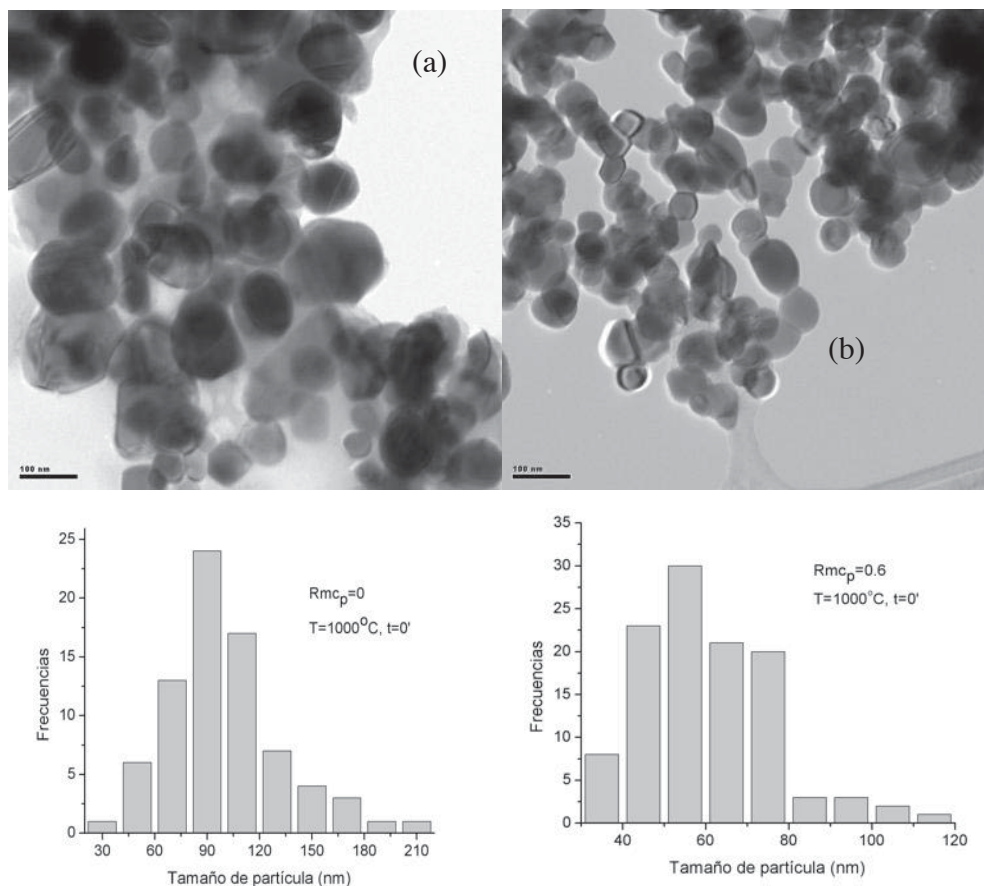


Figura 4.8. Micrografías de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ (a) $R_{mc_p}=0$, con tamaño promedio = 100 nm y (b) $R_{mc_p}=0.6$, un tamaño promedio 60 nm. En la preparación de estas muestras se uso 100% H_2O .

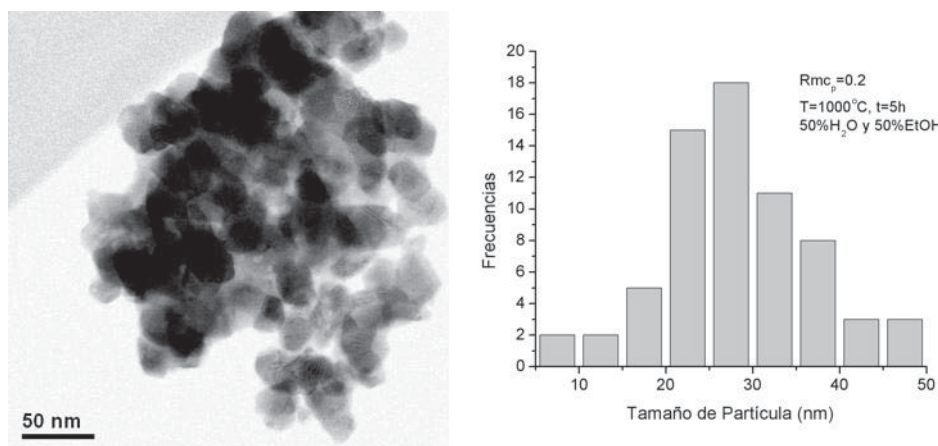


Figura 4.9 Micrografías de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$, sintetizadas con 50% H_2O y 50% EtOH , el tamaño promedio 30nm. Se preparó esta muestra con 50% H_2O y 50% EtOH .

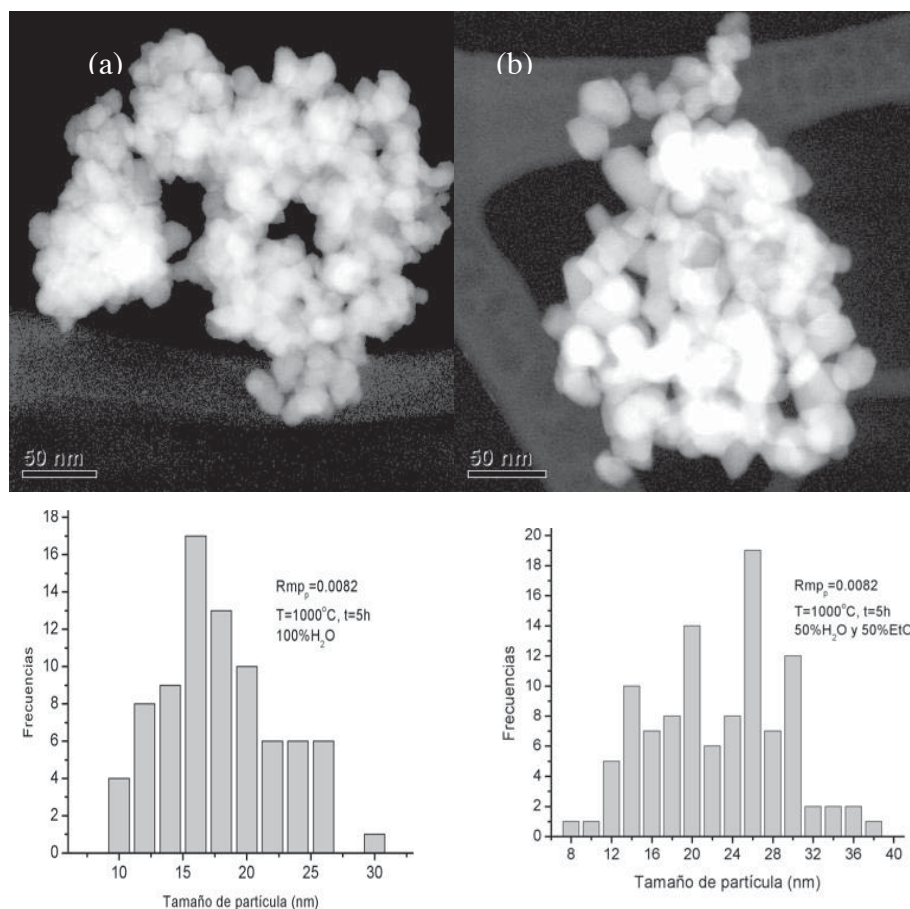


Figura 4.10. Micrografías de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$, (a) $Rmp=0.0082$ y 100% H_2O , tamaño promedio 18 nm. (b) $Rmp=0.0082$ 50% H_2O y 50% EtOH. Tamaño promedio 23 nm.

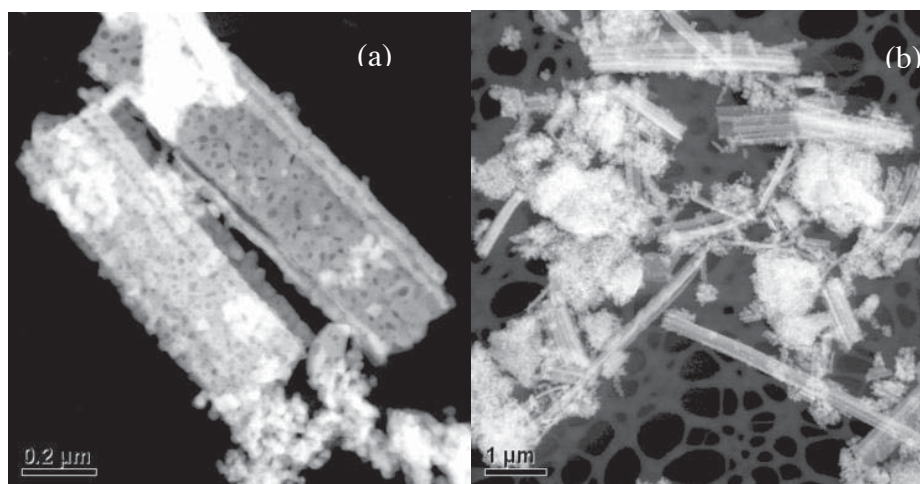


Figura 4.11 Micrografías típicas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$, $Rmp=0.0082$, 100% EtOH, con temperatura hidrotermal de (a) 80°C y (b) 140°C .

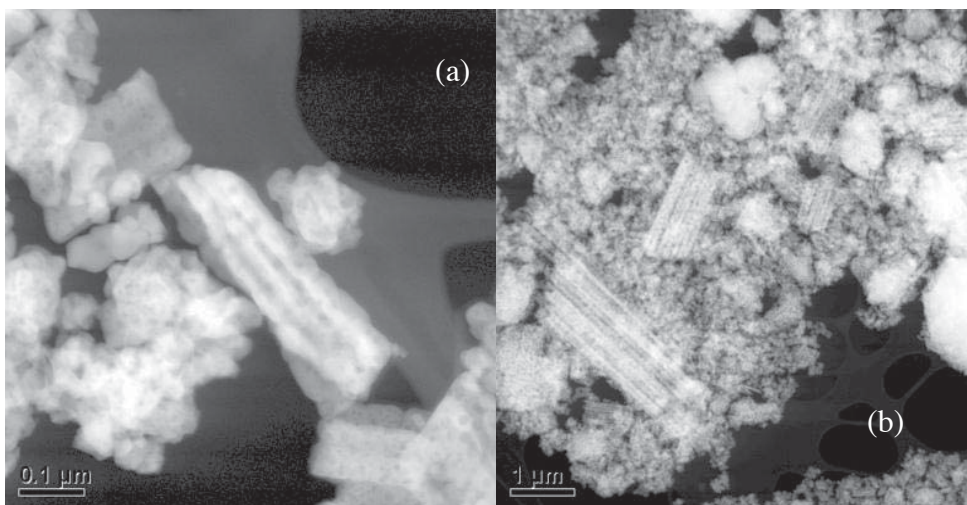


Figura 4.12 Micrográficas típicas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ (a) $\text{Mrp}=0$, 100%EtOH, 80°C y (b) $\text{Mrp}=0$, 100%EtOH, 200°C.

El espectro de emisión fotoluminiscente de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ se muestra en la Figura 4.15. La banda centrada en 590 nm está asociada a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. La banda centrada en 606 nm está asociada a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y debido al desdoblamiento característico de los niveles se observan también los picos en 612 y 630 nm. La banda centrada en 699 nm se asocia a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Se observa también un pequeño hombro en 579 nm asociado a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Todas estas transiciones se muestran en el diagrama de energía mostrado en el capítulo 3 (Figura 3.16).

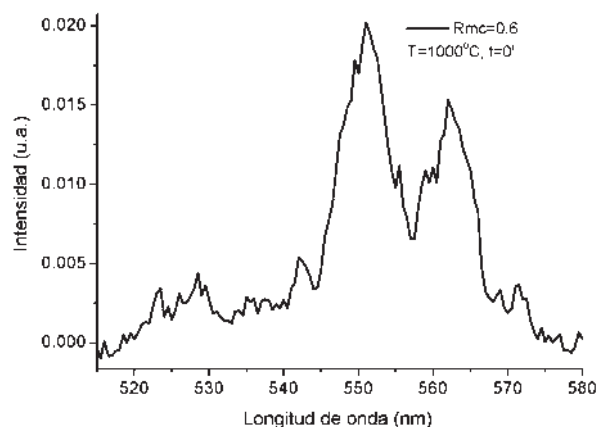


Figura 4.13. Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparados con una relación molar $\text{Rmc}_p=0.6$.

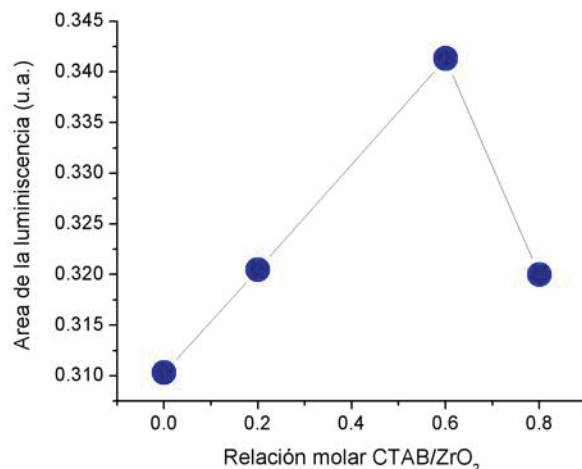


Figura 4.14 Área integrada de los espectros de emisión de los nanocristales preparados con Rmc=0, 0.2, 0.6 y 0.8.

Considerando los nanocristales de ZrO₂:Er por sol-gel, la señal fotoluminiscente emitida presenta el mismo efecto en relación al contenido de Pluronic usado que lo observado en el capítulo anterior. Cuando se preparan los nanocristales solamente con agua, la emisión más intensa se obtiene con la relación molar Rmc=0.0082, incrementándose esta en un 63% con respecto a la muestra sin surfactante, véase la Figura 4.15(a-b). Por encima de esta concentración de Pluronic la luminiscencia decrece. Sin embargo la luminiscencia incrementa hasta 106% preparando los nanocristales de acuerdo a la relación 50% H₂O y 50% EtOH, Figura 4.15(c). La emisión más baja se presenta cuando se preparan los nanocristales con 100% de EtOH, disminuyendo en un 30% con respecto a la muestra sin surfactante, véase la Figura 4.15(d).

La baja luminiscencia es debida a los residuos orgánicos de los OH's que hacen que se generen procesos de relajación no radiativos. Con 100% agua la banda de absorción en 3414 cm⁻¹ es mas grande que cuando se tiene 50% H₂O y 50% de EtOH. Esto explica que la luminiscencia de la muestra sintetizada solamente con agua sea más baja que la muestra sintetizada con 50% de agua. Sin embargo esta banda de absorción disminuye con 100% EtOH pero aparecen las bandas del OH que están entre 3600-3800 cm⁻¹ siendo más grandes que usando 50% H₂O y 50% de EtOH. Esto nos permite concluir que las bandas de los OH's entre 3600-3800 cm⁻¹ afectan más que la banda de absorción

en 3414 cm^{-1} . También es posible que sea la fase monoclinica la que afecte a la luminiscencia, ya que con usando solo alcohol se tiene 50% mas de esta fase que con 50% de agua, véase Figura 4.4(a). Sin embargo, creemos que el efecto del alcohol es más significativo y coincide a lo reportado en la literatura donde se ha estudiado el efecto del agua y del metanol en la luminiscencia del ión Eu. En este caso se ha encontrado que la luminiscencia es más baja con el metanol [15]. Por lo tanto, la mejor relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ es 50%. El efecto de la temperatura del proceso hidrotermal sobre la luminiscencia se muestra en la Figura 4.17. En este caso se observa que a menor temperatura la señal fotoluminiscente emitida es mas baja. Esto puede explicarse considerando que con menor temperatura hidrotermal se tienen más OH's remanentes, como se mostró en los espectros de infrarrojo de la Figura 4.7.

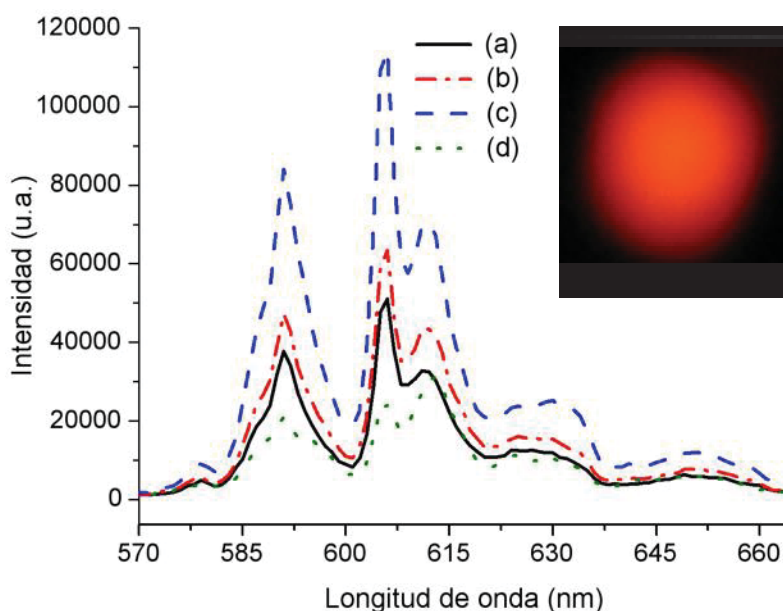


Figura 4.15. Espectro de luminiscencia de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ variando cantidades del surfactante y la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. (a) $R_{\text{mp}}=0$, 100% H_2O , (b) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 100% H_2O , (c) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 50% H_2O -50% EtOH y (d) $R_{\text{mp}}=0.0082$, 100% EtOH . La Fotografía insertada corresponde a la emisión de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ excitados a 256 nm.

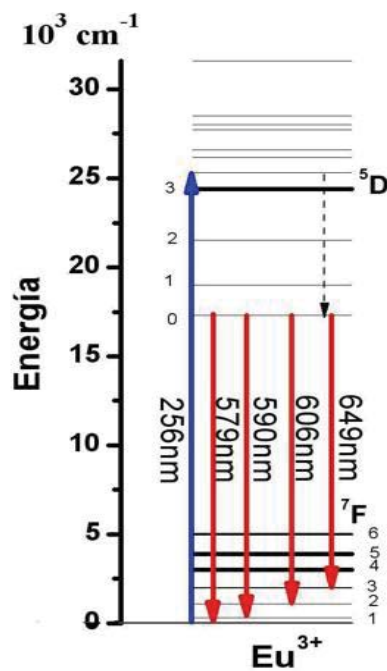


Figura 4.16. Diagrama de los niveles de energía del Eu mostrando las transiciones a las bandas de emisión.

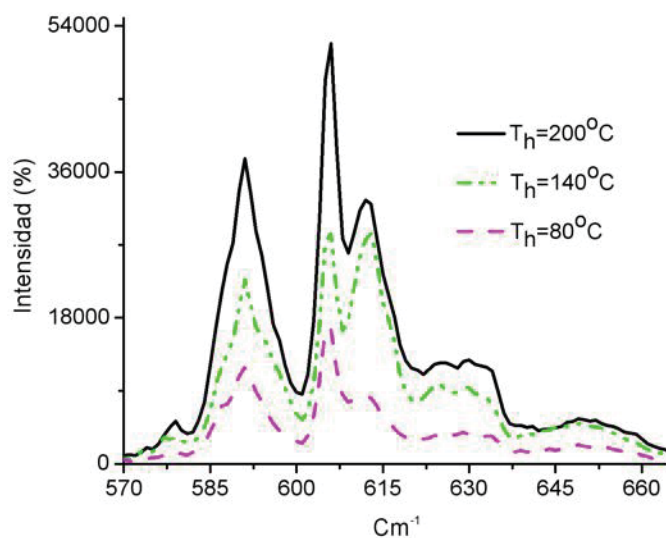


Figura 4.17. Espectros de luminiscencia de $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ mostrando el efecto de la temperatura hidrotermal de la muestra $\text{Rmp}=0$, 100% EtOH.

4.4 Conclusiones.

Se prepararon nanocristales de ZrO_2 dopados con Er y Eu, con tamaño promedio desde 18 hasta 90 nm, utilizando el método de precipitación, y usando los surfactantes CTAB y Pluronic P127. La composición de la fase cristalina depende del ión con que se dope y de la concentración de éstos en la matriz de ZrO_2 . La ZrO_2 dopada con Er al 0.2 mol% está dominada por la fase monoclinica y cuando se dopa con Eu al 2 mol%, la fase dominante es la fase tetragonal. Se observó que el alcohol y el surfactante afectan la fase monoclinica. La morfología de las nanopartículas depende de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ usada. Las nanopartículas se forman hasta con una relación de 50% H_2O y 50% EtOH. Para muestras preparadas con 100% alcohol las partículas se autoensamblan formando nanobarras mas definidas; este proceso es fomentado por la presencia del Pluronic. La máxima luminiscencia obtenida fue con 50% de H_2O y 50% de EtOH usando la relación molar de surfactante Pluronic $R_{mp}=0.0082$. Esta luminiscencia se incrementó en un 106% con respecto a la muestra preparada sin utilizar Pluronic. También se encontró que las bandas de absorción $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ afectaron más a la luminiscencia que la banda de absorción en 3414 cm^{-1} asociadas a los OH's.

Capítulo 5

Revestimiento de nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ con SiO_2

5.1 Introducción

5.2 Desarrollo Experimental

5.2.1 Revestimiento de SiO_2

5.2.2 Caracterización estructural, morfológica y propiedades ópticas

5.3 Resultados

5.3.1 Caracterización estructural

5.3.2 Caracterización morfológica

5.3.3 Propiedades fotoluminiscentes

5.4 Conclusiones

5.5 Bibliografía

5.1 Introducción.

Recientemente, han llamado mucho la atención nanocristales que emiten luz visible tales como; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb,Er}$, LaYb-ErF , $\text{LaCeF}_3\text{:Tb}$ y otros [55] debido a sus potenciales aplicaciones en pruebas biológicas [54, 91, 92]. Como no se conoce que tan tóxicos son estos nanocristales a los sistemas biológicos, se ha modificado su superficie con un recubrimiento que puede ser orgánico o inorgánico. Uno de los revestimientos mas estudiados a los cuales no se les ha comprobado efectos adversos sobre la salud es el óxido de silicio, SiO_2 [52, 93]. Además se ha reportado que este óxido mejora las propiedades de estos fósforos tales como la fotoestabilidad y la biocompatibilidad con biomoléculas [94, 95]. Se han investigado diferentes materiales para la síntesis del revestimiento de SiO_2 siendo, los más comunes el TEOS (tetraetil orthosilicato) [96], TEOS y APS (3-aminopropil(trietoxil)silano) juntos [52], etc. Se agregan estos compuestos a diferentes solventes siendo los más comunes el isopropanol, el etanol absoluto, la amonía y el agua destilada para la hidrólisis. Estos solventes, incrementan la cantidad de hidróxidos sobre la superficie de los nanocristales para una mejor adherencia con el silicio. En este capítulo mostraremos diferentes métodos que utilizamos para revestir las nanopartículas de ZrO_2 con SiO_2 , dopadas con Er y Eu, y los problemas generados. Se usaron diferentes tamaños de nanopartículas para su revestimiento. También se estudió el efecto de la longitud de onda de excitación de los dos tipos de iones Er y Eu sobre la luminiscencia.

5.2 Desarrollo Experimental

5.2.1 Síntesis del revestimiento de SiO_2 .

Se estudiaron dos métodos para revestir con SiO_2 a las nanopartículas de ZrO_2 dopadas con Er, preparadas por el método de *sol-gel*, y a las nanopartículas de ZrO_2 dopadas con Eu, preparadas por el método de *precipitación*. Estos dos métodos consisten en suspender las nanopartículas de (a) $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ en isopropanol y (b) $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ en agua, véase la Figura 5.1. El método (a) consiste en poner 15 mg de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ (sol-gel) dispersadas en 100 ml de isopropanol media hora en ultrasonido. Después se agregó PEG (polietilen glicol, PM=20,000) agitándose durante 15 min. Se agregó 2.5 ml de agua destilada y 5.4 ml de amonía mezclada en 11 ml de agua destilada, y se mantuvo la

agitación por 10 min más. Finalmente se agregó 0.1 ml de TEOS y se mantuvo en agitación de 3 a 5 hrs. El método (b) consiste en poner 6gr de PEG en 100 ml de agua destilada, se dejaron 10 min en ultrasonido y después en agitación durante 15 min. Después de este tiempo se agregaron 15 mg de las nanopartículas de ZrO_2 dopadas y se dejaron en agitación durante 1 h. Después de este tiempo se funcionalizaron las superficies de los nanocristales de ZrO_2 dopadas agregando 7.5 ml de amonía más 5 de ETOH durante 1 h. Después de este tiempo se agregaron diferentes cantidades de TEOS (0.1 y 0.5 ml) y se dejaron 3 hrs en agitación.

5.2.2 Caracterización estructural, morfológica y propiedades ópticas

Se caracterizaron los nanocristales revestidos por el método de infrarrojo FTIR. Se realizó este estudio por transmitancia, usando KBr en polvo. Mezclando una cantidad pequeña de KBr con los polvos de ZrO_2 dopada, se hizo una pastilla transparente de esta mezcla al ser prensados dentro de un troquel a 10 ton. Detalles del equipo usado se presentaron en el Capítulo 2. Estudiamos el revestimiento de SiO_2 sobre las nanopartículas mediante microscopía de transmisión de alta resolución HRTEM. Se midió la emisión fotoluminiscente de las muestras con el revestimiento comparándolas con las muestras sin éste.

5.3 Resultados.

5.3.1 Caracterización estructural.

Se realizó solamente el estudio por FTIR de las muestras revestidas en agua, es decir por el método (b). Se pudo confirmar que las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ tienen poca cantidad de OH's, resultados similar a los obtenidos en el Capítulo 3. Sin embargo, cuando se recubren las nanopartículas de ZrO_2 con SiO_2 se observa un incremento de la banda centrada en 3500 cm^{-1} , ver Figura 5.2. El incremento de la banda de absorción puede estar asociada a las vibraciones de Si-OH, como ha sido reportado recientemente [96].

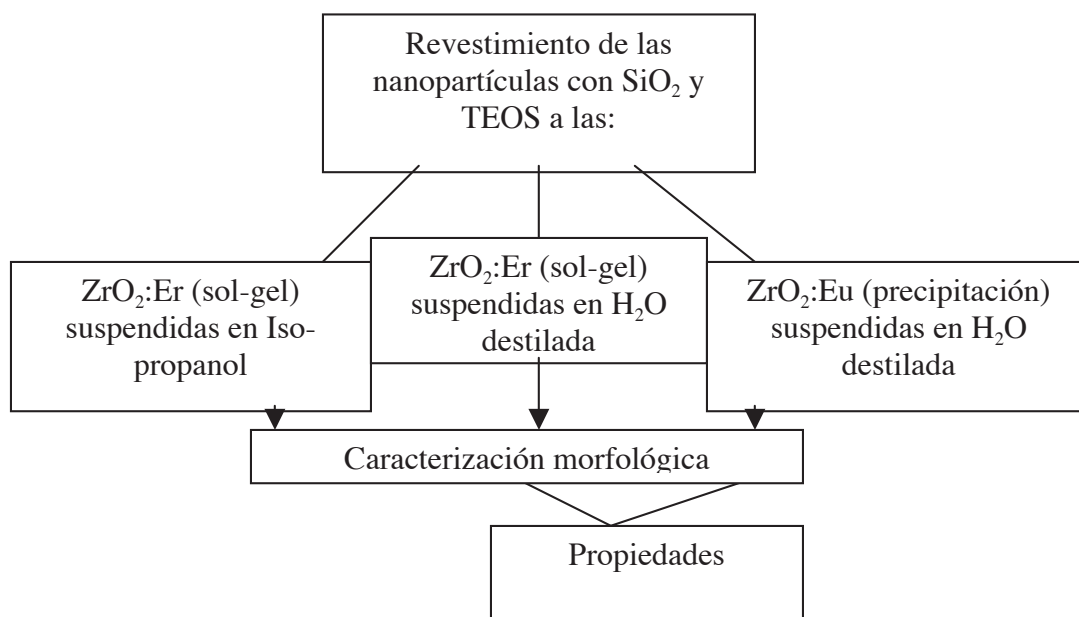


Figura 5.1 Diagrama esquemático del desarrollo experimental para el recubrimiento de los nanocristales de ZrO₂:Er y ZrO₂:Eu con SiO₂.

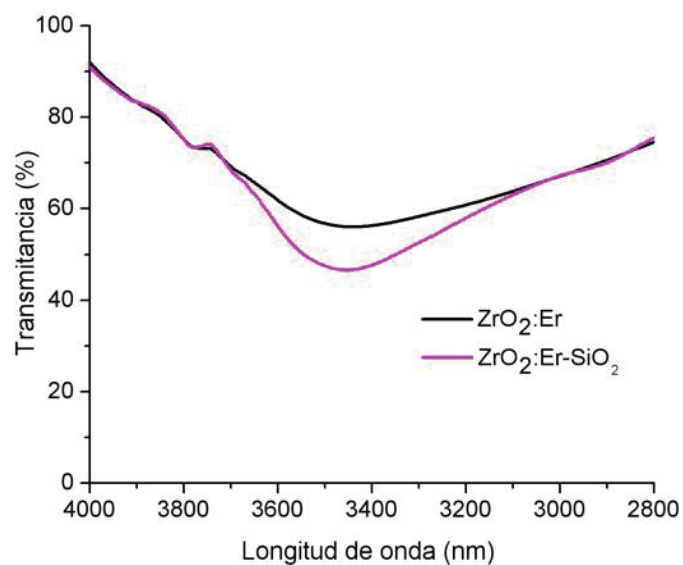


Figura 5.2. Espectros de infrarrojo de los nanocristales de ZrO₂:Er y ZrO₂:Er-SiO₂. El crecimiento del revestimiento sobre estos nanocristales fue realizado en agua.

Las muestras de ZrO₂:Eu con el revestimiento de SiO₂ muestran nuevas bandas de absorción que no se observan en las muestras sin revestimiento, ni tampoco en las

muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$. Estas nuevas bandas están centradas en 3950, 3795 y 3500 cm^{-1} , véase la Figura 5.3. Es posible asociar estas bandas a los OH's adsorbidos sobre la superficie de la sílice y su intensidad es probable que se deba al grosor de la capa de SiO_2 , la cual es relativamente más gruesa para estas nanopartículas que para las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$. Para ambos nanocrisales se agregó la misma cantidad de TEOS solo que los nanocrisales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ son más pequeños. Los OH's se forman en el proceso de la hidrólisis del SiO_2 y es de esperarse que en los nanocrisales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ recubiertos de SiO_2 se observe un incremento de estos OH's, ya que a las muestras no se les hace ningún tratamiento térmico después de ser recubiertas con SiO_2 .

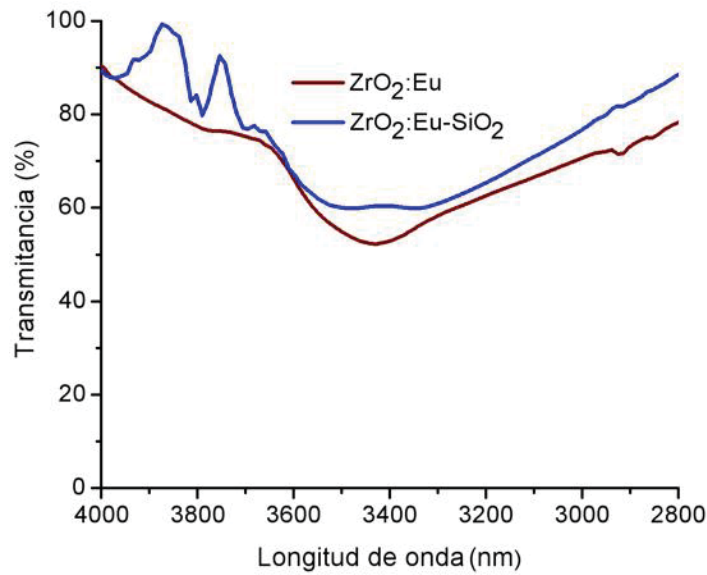


Figura 5.3. Espectros de IR de las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ sin y con el revestimiento de SiO_2 .

5.3.2 Caracterización morfológica.

Las micrografías de los nanocrisales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ con recubrimiento de SiO_2 sintetizado en isopropanol se muestran en la Figura 5.4. Estas nanopartículas están muy bien dispersadas, sin embargo el revestimiento no es tan fácil de identificar. Los nanocrisales no tienen el mismo espesor de recubrimiento ya que el análisis químico de dos nanopartículas (señaladas con las flechas amarillas de esta figura), muestran diferentes cantidades de SiO_2 . Es probable que esto se deba a que las nanopartículas no son

esféricas o no son uniformes ni en tamaño ni en forma. Se hizo un mapeo químico para confirmar la existencia del óxido de silicio y se observaron átomos de silicio adsorbidos sobre la superficie de todas las nanopartículas, véase Figura 5.5. Más aun, el mapeo muestra que el Si está solamente donde hay Zr, sugiriendo que este se presenta envolviendo a los nanocristales. No observamos diferencia entre 3 y 5 hrs de agitación en el depósito de la capa de SiO_2 . Para una mayor confirmación del revestimiento se hizo microscopía electrónica de alta resolución de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$. En la Figura 5.6a se pueden observar los planos de difracción provenientes de la ZrO_2 dopada, y la parte amorfa (grisácea) es la SiO_2 . En la Figura 5.6b se muestra una capa más uniforme con un grosor aproximado de 15 nm de SiO_2 sobre la nanopartícula.

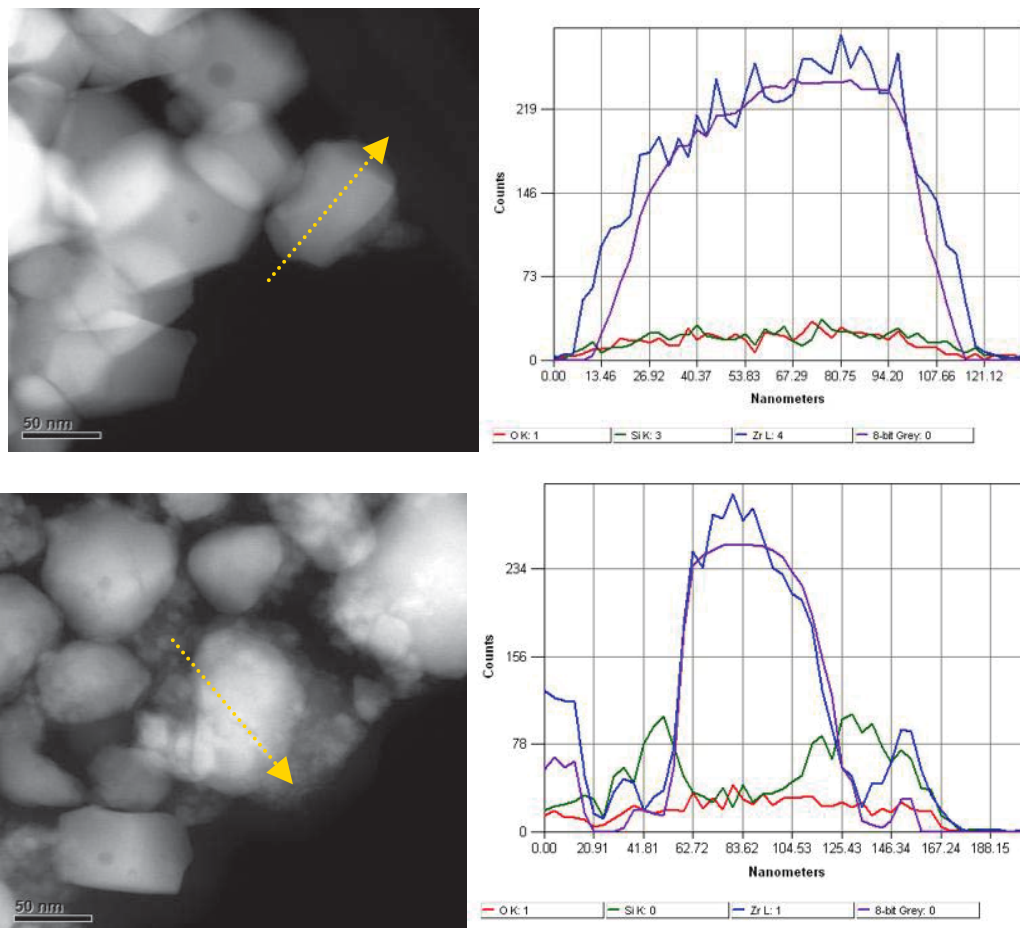


Figura 5.4 Micrografía de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$. El análisis químico se hizo sobre la nanopartícula que se indica con la flecha amarilla.

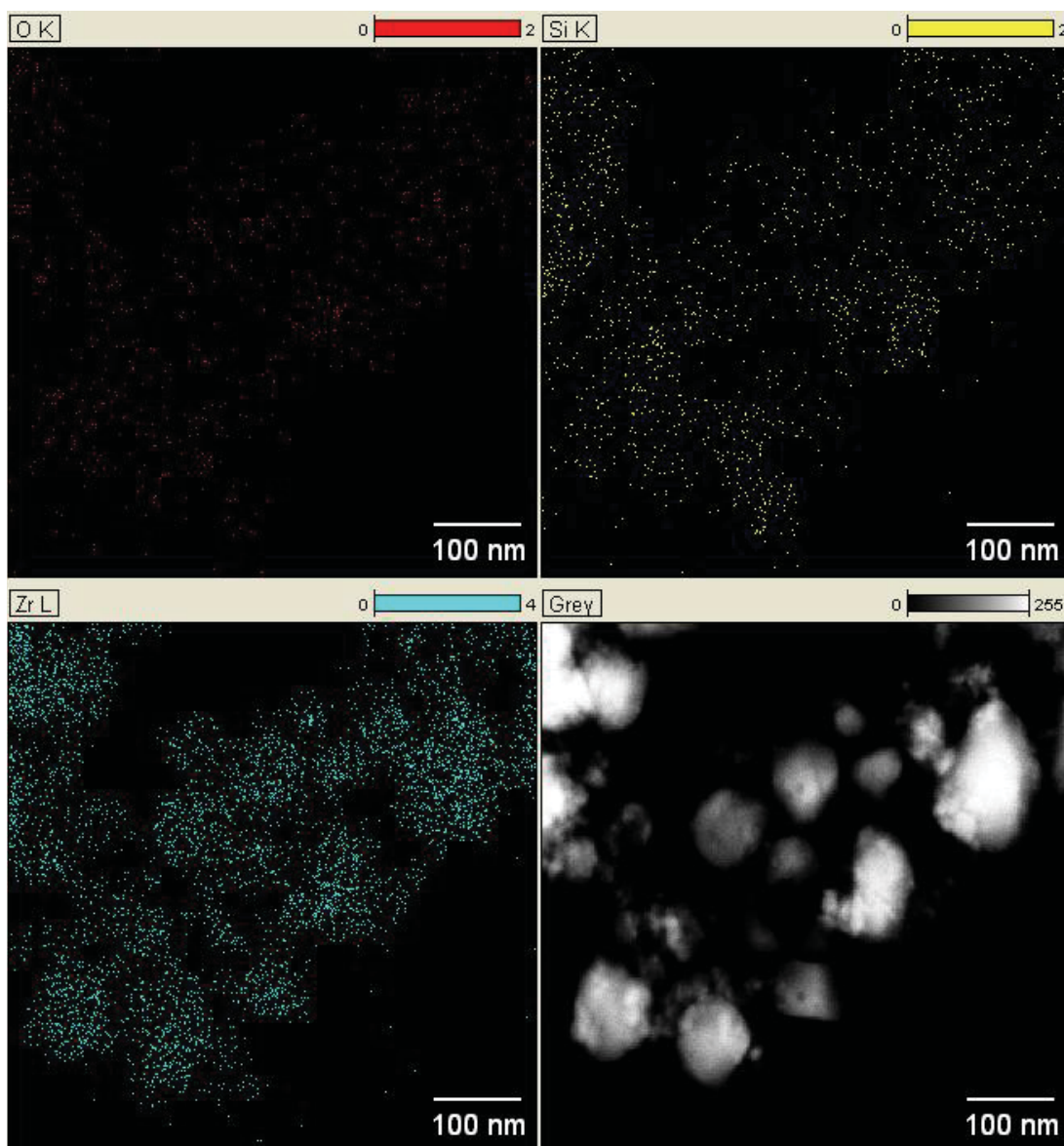


Figura 5.5 Mapeo químico de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$ agitadas durante 5 h.

Se hizo un estudio sobre los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ en relación al crecimiento de la capa de SiO_2 . En este caso los nanocristales se funcionalizaron con amonía y el depósito de la película se preparó en agua. Con este método se observa un revestimiento más uniforme sobre las nanopartículas, como se aprecia la Figura 5.7. A estos nanocristales se les agrego 0.1 ml de TEOS, obteniendo un espesor aproximado de 15nm. Este espesor se estimo midiendo varios nanocristales revestidos. En dicha figura podemos apreciar partículas blancas que corresponden a las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ y una parte gris alrededor de estas nanopartículas que corresponde al revestimiento de SiO_2 .

Con este proceso se obtuvieron además nanopartículas esféricas de SiO_2 con tamaño promedio de 200nm y una distribución de tamaño muy uniforme como lo muestra la Figura 5.8a. Cuando se incrementa la cantidad de TEOS a 0.5 ml, se forma una capa gruesa de SiO_2 amorfa que envuelve una alta concentración de cristales, véase Figura 5.8b. Esto en parte puede ser a que los nanocristales no están muy bien dispersados.

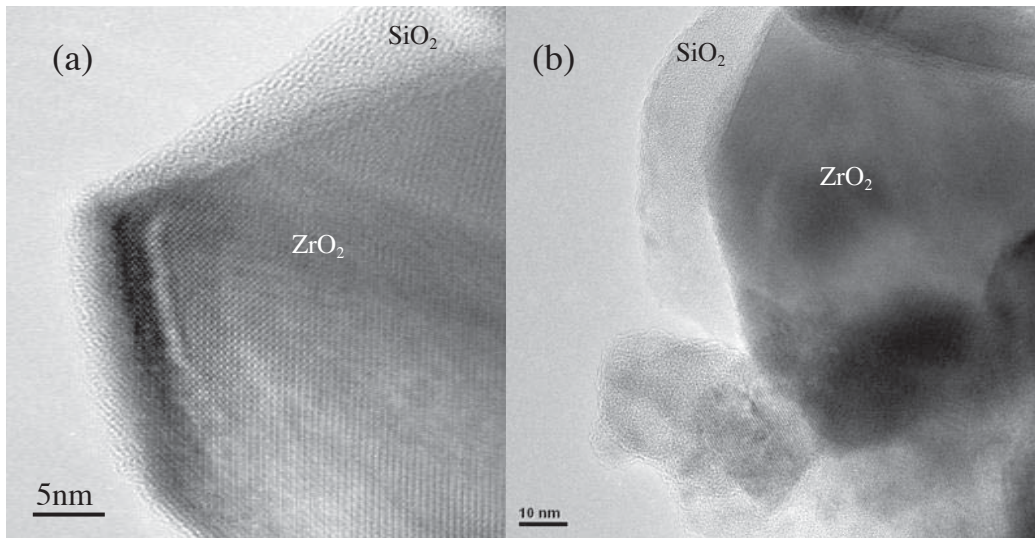


Figura 5.6 Microscopía de alta resolución de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$ preparadas en isopropanol.

El revestimiento de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ se observa sobre un conjunto de estas nanocristales y no aparece el revestimiento individualmente, como lo observamos sobre las muestras de $\text{ZrO}_2\text{:Er-SiO}_2$ preparadas en isopropanol, véase la Figura 5.9(a-c). La Figura 5.9(a) muestra los nanocristales con el revestimiento de SiO_2 preparados con 0.1 ml de TEOS. Al incrementar el TEOS a 0.5 ml el grosor de la sílica incrementa, véase Figura 5.9(b). Sin embargo es más gruesa la capa de SiO_2 sobre estas nanopartículas que sobre las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ al agregar la misma cantidad de TEOS. Suponemos que esto es debido a que las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ son más grandes. A su vez en esta preparación se forman nanopartículas de sílice, véase Figura 5.9(c).

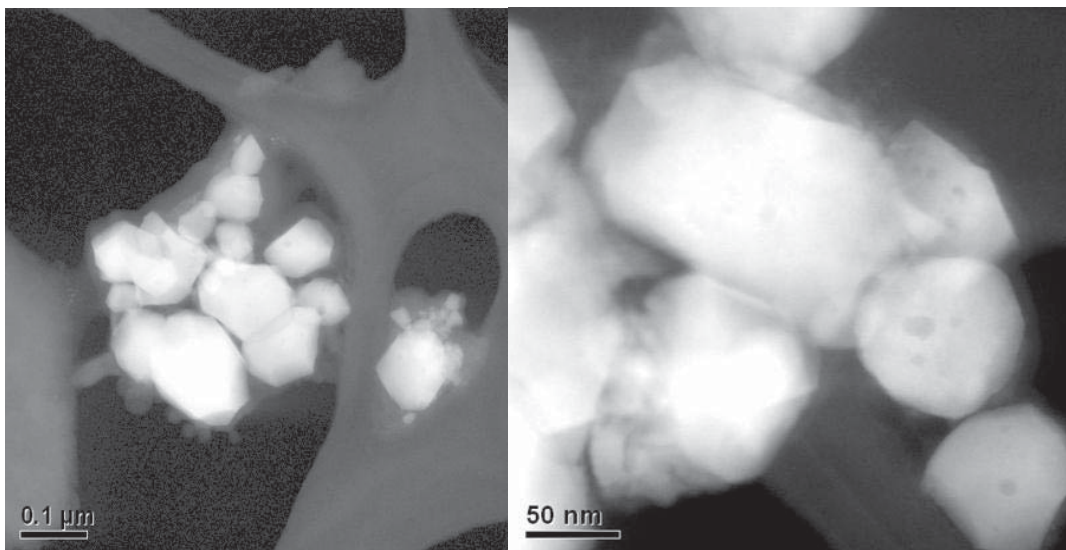


Figura 5.7 TEM de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparadas por sol-gel con revestimiento de SiO_2 obtenido cuando las nanopartículas de ZrO_2 dopadas están dispersas en agua.

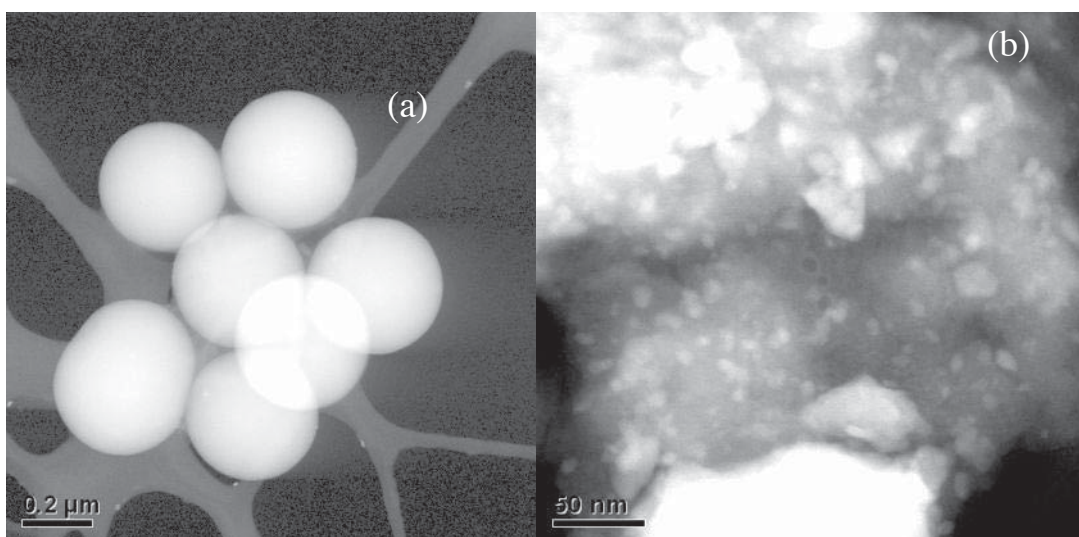


Figura 5.8 (a) TEM de las nanopartículas de SiO_2 obtenido en la síntesis del revestimiento cuando las nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ están dispersas en agua. (b) Nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ inmersas en sílica.

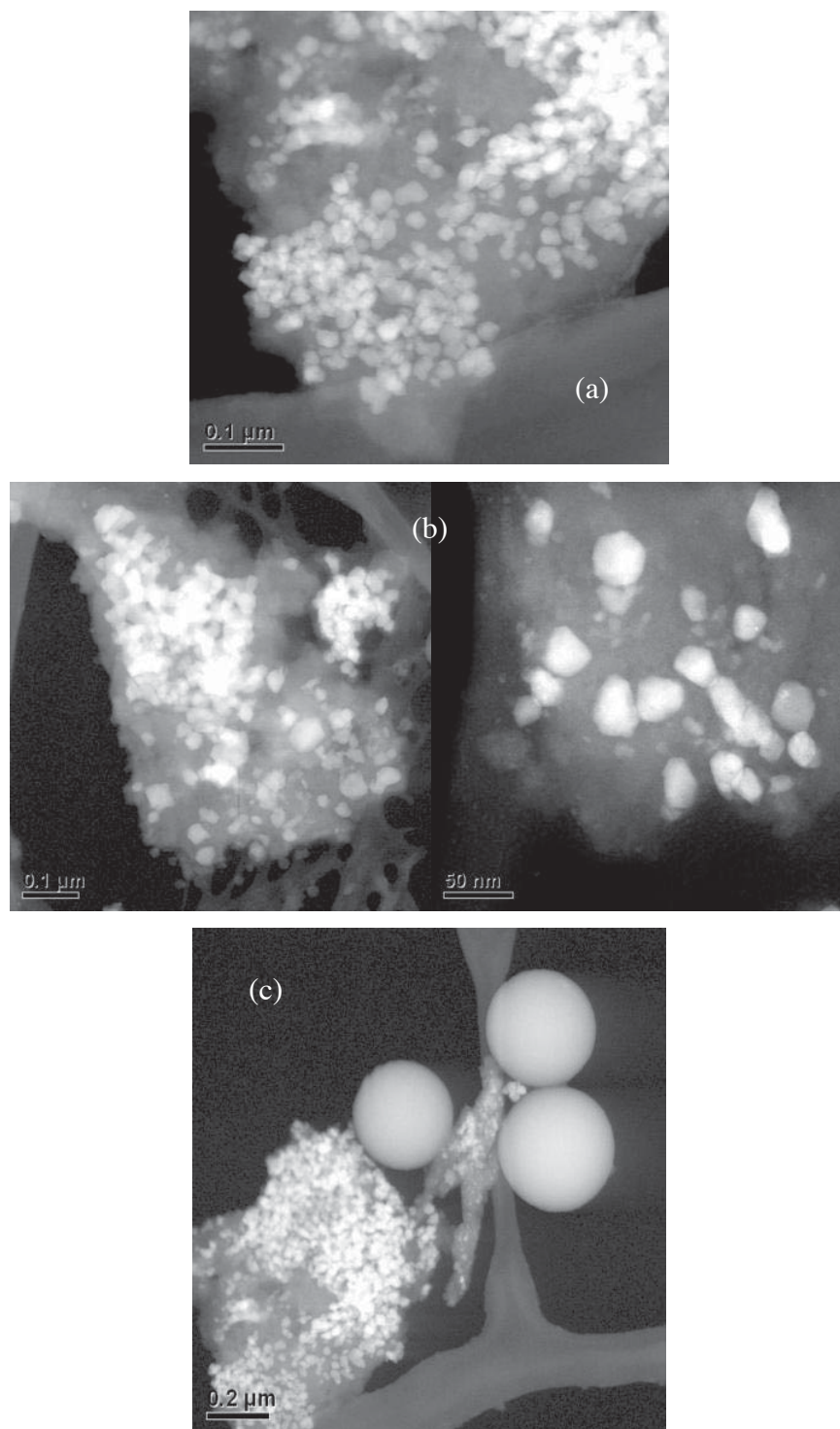


Figura 5.9 TEM de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ (a) 0.1ml de TEOS, (b) 0.5ml de TEOS (c) mezcla de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ -recubiertas con SiO_2 y nanopartículas de SiO_2 .

5.3.3 Propiedades de luminiscencia.

La fotoluminiscencia sólo fue medida para las muestras con el recubrimiento de SiO_2 preparado en agua, ya que son las muestras que presentan un revestimiento más uniforme.

Los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ revestidos con SiO_2 mostraron un incremento del 100% en la emisión fotoluminiscente de luz verde con respecto a la muestra sin recubrimiento, véase Figura 5.10. Este incremento de la señal emitida es resultado de la *pasivación* de la superficie de los nanocristales. Este fenómeno ya se ha reportado sobre $\text{Na}[\text{Y}_{0.57}\text{Yb}_{0.39}\text{Er}_{0.04}]\text{F}_4$ [96]. Sin embargo, los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ con revestimiento de SiO_2 disminuyen la emisión en un 35%, respecto a la muestra sin recubrimiento, véase Figura 5.11. En este caso la capa de SiO_2 es de mayor grosor que la capa formada sobre los nanocristales de ZrO_2Er , por lo cual esta capa tiene más OH's adsorbidos sobre la superficie, como lo comprobamos mediante los espectros de IR. Es probable que estos OH's promuevan procesos de relajación no radiativos que reducen la señal emitida. En la literatura se ha reportado que las nanopartículas de $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ al ser recubiertas con Y_2SiO_5 han incrementado la luminiscencia, en ese estudio se obtiene una capa relativamente delgada de dicho recubrimiento [97]. Queda para una investigación posterior optimizar el espesor de nuestros revestimientos y así probablemente poder incrementar la luminiscencia.

Otra posibilidad es que no llegue toda la luz de excitación hasta el ión de Eu, sino que sea absorbida parte de esta luz por la capa de SiO_2 , lo que hace que la intensidad de la señal emitida disminuya. Hay que hacer notar que los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ son excitados con un láser IR centrado en $\lambda=970$ nm la cual es diferente a la longitud de onda con la que se excitan los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$; lámpara de halógeno centrada en $\lambda=256$ nm. El decremento en la señal emitida de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ probablemente también puede ser debido a que la SiO_2 absorbe esta longitud de onda por lo que parte de esta excitación se pierde en la capa de sílica.

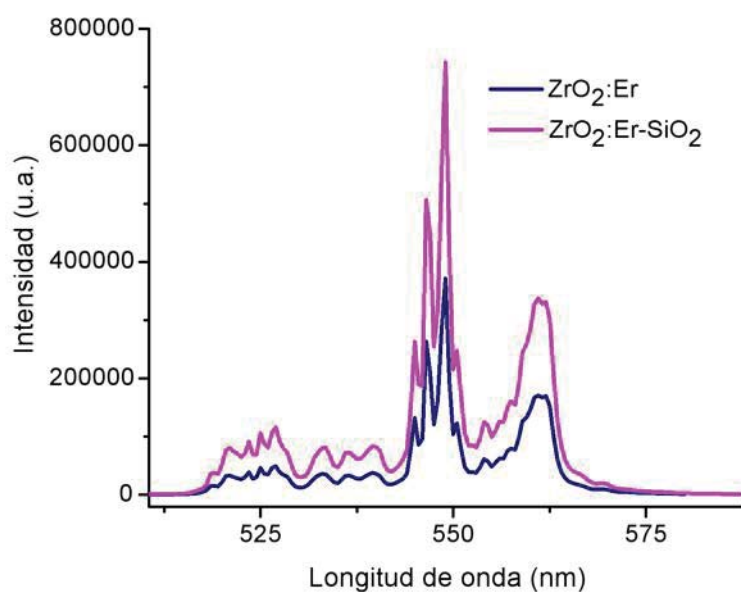


Figura 5.10. Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Er-SiO}_2$. El revestimiento fue preparado en agua.

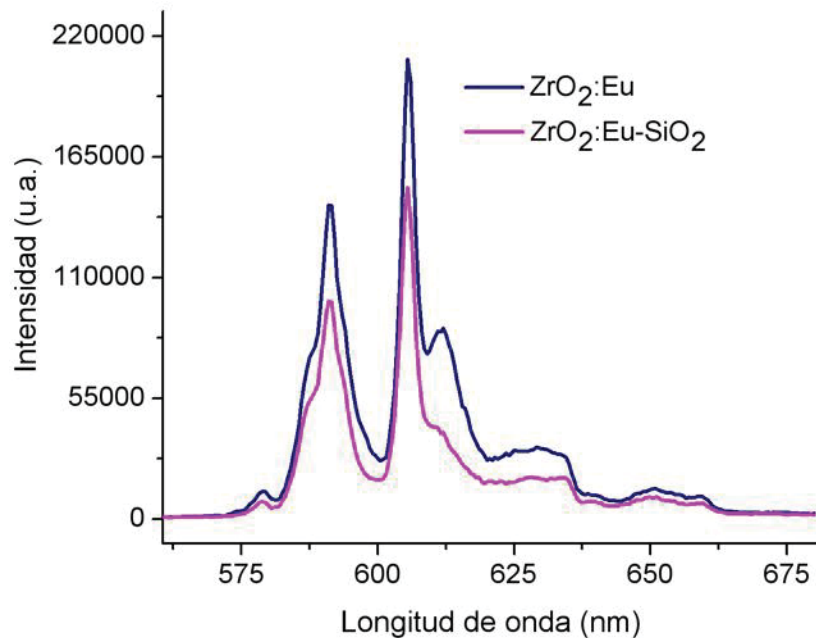


Figura 5.11. Espectro de emisión de los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Eu-SiO}_2$. El revestimiento fue preparado en agua.

5.4 Conclusiones

Se incrementó la emisión fotoluminiscente centrada en 550 nm de los nanocristales de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ revestidos con SiO_2 en un 100% y disminuyó en un 30% la emisión fotoluminiscente de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ revestidas con SiO_2 con emisión centrada en 606nm. Esta disminución es probable que se deba al espesor del revestimiento de silica, la cual es relativamente mayor en el caso de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$. Esto puede influir en las vibraciones de los OH's adsorbidos por la silica, los cuales resultan en procesos no radiativos. El espesor depende de la cantidad de TEOS agregado y de la relación agua/isopropanol. El revestimiento de SiO_2 sobre las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Er}$ preparado en isopropanol es aproximadamente de 15nm con 0.1ml de TEOS y se puede observar individualmente cada nanopartícula con su revestimiento. Sin embargo no es uniforme el espesor en cada nanopartícula. El revestimiento de SiO_2 preparado en agua de estas mismas nanopartículas con la misma cantidad de TEOS es el mismo, sin embargo, se observan nanopartículas inmersas en silica. El espesor de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ es de un promedio aproximado de 50 nm, y las nanopartículas están inmersas en sílica amorfa. Pensamos que esta inmersión se debe a un exceso de TEOS y de agua. En una investigación futura será necesario optimizar esta variables para obtener mejores resultados, especialmente en lo relativo al revestimiento de nuestras nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1 Conclusiones

6.2 Perspectivas a futuro

6.1 Conclusiones

En forma sucinta podemos decir lo siguiente relativo al trabajo de esta investigación y ésta tesis. Preparamos nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}$, $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, por el método de sol-gel, y nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ por el método de precipitación. Realizamos una caracterización sistemática de la estructura, morfología y de las propiedades luminiscentes, relacionando estas con variables en la preparación como son la temperatura y tiempo de calcinado, proporción agua/EtOH y la presencia de surfactantes catiónicos y no iónicos.

Los resultados indican que la composición de la fase de las nanocristales depende de las condiciones de calcinado, de la concentración del ión, así como del surfactante. El tamaño del nanocrystal depende del proceso de calcinado, del surfactante y del método de preparación. Los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}$ tienen 95% de fase monoclinica y los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}-\text{Yb}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ presentan la fase tetragonal al 100%, calcinados a 1000°C desde 0 minutos hasta 5h. Se prepararon nanocristales de ZrO_2 dopada por sol-gel de tamaños promedios de 30 nm a 90 nm calcinados desde 800°C hasta 1000°C. Utilizando el método de precipitación se obtuvieron tamaños de nanocrystal promedio desde 18 nm hasta 50 nm a 1000°C usando Pluronic. Los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}$, que producen una intensa emisión fotoluminiscente en la region visible del espectro excitando con 970 nm tienen 95% de la fase monoclinica y los nanocristales de $\text{ZrO}_2:\text{Er}-\text{Yb}$ y $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ tienen fase tetragonal al 100%, siendo excitados con 970 nm y 256 nm respectivamente.

Los resultados muestran que los surfactantes dispersan los nanocristales evitando la aglomeración y reducen además los defectos superficiales y contaminantes tales como los OH's, incrementando la señal fotoluminiscente emitida por los nanocristales. Con el surfactante no iónico (Pluronic P127) se observa una menor aglomeración y una mayor reducción de residuos de la superficie de los nanocristales. Con la relación molar Pluronic/ ZrO_2 , $\text{Rmp}=0.0082$, calcinada a 1000°C durante 5 h se produjo la señal verde centrada en 550 nm mas intensa usando este surfactante, incrementada en una orden de magnitud (esto es, cerca de 1000%). Esta señal a la vez es aproximadamente 700% más

intensa que la mejor señal obtenida usando el surfactante catiónico CTAB, con la relación molar CTAB/ZrO₂ R_{mc}=0.2. Con surfactante catiónico CTAB la emisión fotoluminiscente en verde se incrementó en aproximadamente 300%, utilizando la relación molar R_{mc}=0.2. La emisión verde fotoluminiscente de los iones codopados ZrO₂:Er-Yb es mas intensa que el dopado ZrO₂:Er, además que se incrementa la emisión roja 660 nm. También para el sistema codopado se encontró que la mejor emisión se obtuvo con la relación molar R_{mp}=0.0082. Con esta relación fueron incrementadas también las emisiones del sistema codopado en un 75, 60 70, 80 % para todas las longitudes de onda 550, 660, 1400 y 1500 nm, respectivamente. De aquí concluimos que la intensidad de la emisión depende del tipo de surfactante y de la concentración óptima de iones. Estos resultados sugieren que se pueden tener intensidades fuertes de emisión con surfactantes que tengan cadenas largas, con dos o mas partes hidrofílicas.

Los tiempos de decaimiento de la señal emitida confirmaron que los residuos sobre la superficie del nanocrystal generados por el proceso de preparación, son los responsables de generar dos tiempo de decaimiento corto y largo como lo muestran las muestras sin y con surfactante. El tiempo rápido es dependiente de los procesos fonónicos generados por los residuos no removidos. De acuerdo a los resultados reportados en este trabajo, concluimos que el incremento de la señal emitida y de los tiempos de emisión fotoluminiscente, es resultado que depende más de la eliminación de la superficie de los nanocristales de OH's centrados en 3900-3600 cm⁻¹ que del efecto del tamaño del cristal y/o a la composición de las fases cristalinas.

Se realizó un estudio sistemático de la morfología de los nanocristales de ZrO₂:Er y ZrO₂:Eu preparados por el método de precipitación. Estos nanocristales emiten luz roja centrada en 606 nm al ser excitados con luz UV (256 nm). Las nanopartículas resultantes son más uniformes utilizando el método de precipitación que utilizando el método de sol-gel y a su vez, resultan con mejor morfología utilizando como surfactante el Pluronic que utilizando el CTAB. Los resultados muestran que, la morfología de las nanopartículas depende de la relacion agua-alcohol y del surfactante utilizado. Se obtuvo una mezcla de nanobarras con nanopartículas de ZrO₂ dopadas con Eu al usar 100% alcohol en la

dispersión de las sales y con $R_{mp}=0.0082$. Las nanocristales que poseen mayor intensidad de emisión fotoluminiscente son las sintetizadas con 50% H_2O -50% $EtOH$. Estos nanocristales poseen menor cantidad de OH's. La intensidad de la emisión depende también de la temperatura hidrotermal. Los nanocristales tienen una emisión fotoluminiscente más intensa que las nanobarras de ZrO_2 dopadas con Eu, esto es debido a que las barras tienen más OH's que las partículas.

A su vez, se incrementó en un 100% la emisión fotoluminiscente de los nanocristales de $ZrO_2:Er$ al agregarseles un revestimiento de SiO_2 , usando TEOS como preveedor. El tamaño del revestimiento de la silica sobre nuestros nanocristales depende de la concentración de TEOS y de la relación del isopropanol/agua. Se observó claramente que la luminiscencia depende del grosor relativo del revestimiento.

6.2 Perspectivas a futuro.

La investigación descrita en esta tesis de doctorado me ha permitido también desarrollar perspectivas sobre futuras investigaciones de frontera y de impacto internacional, en la cuales incluyo:

Tener mejor control de la morfología en la síntesis de las nanobarras. A su vez, la cantidad de barras de ZrO_2 dopadas en todo el material y estudiar el efecto que esto tiene sobre la fotoluminiscencia.

Tener un control del revestimiento de SiO_2 sobre la emisión fotoluminiscente, al ser excitadas las nanocristales con diferentes longitudes de onda. También explorar otro tipo de revestimientos de Au, por ejemplo.

Funcionalizar los nanocristales de ZrO_2 dopadas que emiten luz visible con un antígeno. Los nanocristales entonces funcionan como marcadores (para detección de cáncer, por ejemplo). Más aun, también podemos imaginarnos que la energía de emisión sea tal que

estos nanocristales puedan ser aplicables para tratamientos de eliminación de células cancerígenas. Más que los resultados concretos, lo mejor que me ha dado este trabajo es una formación sólida y una perspectiva sobre la investigación de frontera en nanotecnología.

Bibliografía

1. Harrison, D.E., Melamed, N.T., Subbarao, E.C, J. Electrochem. Soc, 1963. **110** p. 23-28.
2. Chen, G.Y., Y.G. Zhang, G. Somesfalean, Z.G. Zhang, Q. Sun, and F.P. Wang, *Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals*. Appl. Phys. Lett., 2006. **89**(16): p. 163105-3.
3. De la Rosa-Cruz, E., L.A. Diaz-Torres, R.A. Rodriguez-Rojas, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-Garcia, and P. Salas, *Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline ZrO₂ : Er³⁺*. Appl. Phys. Lett., 2003. **83**(24): p. 4903-4905.
4. De la Rosa, E., P. Salas, H. Desirena, C. Angeles, and R.A. Rodriguez, *Strong green upconversion emission in ZrO₂:Yb³⁺-Ho³⁺ nanocrystals*. Appl. Phys. Lett., 2005. **87**(24).
5. Patra, A., P. Ghosh, P.S. Chowdhury, M. Alencar, B.W. Lozano, N. Rakov, and G.S. Maciel, *Red to blue tunable upconversion in Tm³⁺ doped ZrO₂ nanocrystals*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(20): p. 10142-10146.
6. Diaz-Torres, L.A., E. De la Rosa-Cruz, P. Salas, and C. Angeles-Chavez, *Concentration enhanced red upconversion in nanocrystalline ZrO₂ : Er under IR excitation*. J. Phys D-Appl. Phys., 2004. **37**(18): p. 2489-2495.
7. Prasad, P.N., *Nanophotonics*, ed. W. Interscience. 2004, Hoboken New Jersey: Jhon Wiley & Sons Inc. 415.
8. Gomez, L.A., G.S. Maciel, C.B. de Araujo, and A. Patra, *Upconversion in Er³⁺ - doped ZrO₂ nanocrystals pumped at 1.426 μm*. J. Appl. Phys., 2008. **103**(5).
9. Patra, A., C.S. Friend, R. Kapoor, and P.N. Prasad, *Upconversion in Er³⁺: ZrO₂ nanocrystals*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106**(8): p. 1909-1912.
10. K Mahecsh, P. S.Weng, and C. Furetta, *Thermoluminescence in Solids and Its Applications*. . 1989: Nuclear Technology Publishing
11. Lai Qi, Burtrand I. Lee, David Morton, and E. Forsythe, *Chemical Processing of Ceramics*. Second edition ed. 2005, London: Taylor & Francis Group, LLC.
12. Weber, M.J., *Phosphors, light emitting diodes, and scintillators: Applications of photo-, cathodo-, electro-, and radioluminescence*. 1998, United States: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA (United States).

13. Reuven Chen and S.W.S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. 1997: World Scientific.
14. Jaque, D., O. Enguita, Z.D. Luo, J.G. Solé, and a.U.C. G, *Up-conversion luminescence in the NdAl₃(BO₃)₄ (NAB) microchip laser crystal*. Opt. Mater., 2004. **25**(1): p. 9-15.
15. Hong, S.J. and J.I. Han, *Effect of synthetic conditions on particle size and photoluminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphor*. J. Electroceram., 2007. **18**(1-2): p. 67-71.
16. Soo, Y.L., S.W. Huang, Z.H. Ming, Y.H. Kao, G.C. Smith, E. Goldburt, R. Hodel, B. Kulkarni, J.V.D. Veliadis, and R.N. Bhargava, *X-ray excited luminescence and local structures in Tb-doped Y₂O₃ nanocrystals*. J. Appl. Phys., 1998. **83**(10): p. 5404-5409.
17. Chiga, T., T. Masui, N. Imanaka, and G.-y. Adachi, *Preparation of Fine Sr₂CeO₄ Particles for a Blue Phosphor*. Chem. Lett., 2001. **30**(12): p. 1246-1247.
18. De la Rosa-Cruz, E., L.A. Diaz-Torres, P. Salas, R.A. Rodriguez, G.A. Kumar, M.A. Meneses, J.F. Mosino, J.M. Hernandez, and O. Barbosa-Garcia, *Luminescent properties and energy transfer in ZrO₂:Sm³⁺ nanocrystals*. J. Appl. Phys., 2003. **94**(5): p. 3509-3515.
19. Gu, F., S.F. Wang, M.K. Lu, G.J. Zhou, S.W. Liu, D. Xu, and D.R. Yuan, *Effect of Dy³⁺ doping and calcination on the luminescence of ZrO₂ nanoparticles*. Chem. Phys. Lett., 2003. **380**(1-2): p. 185-189.
20. Matsuura, D., *Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y₂O₃ nanocrystals*. Appl. Phys. Lett., 2002. **81**(24): p. 4526-4528.
21. Vetrone, F., J.C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli, *Luminescence spectroscopy and near-infrared to visible upconversion of nanocrystalline Gd₃Ga₅O₁₂:Er³⁺*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(39): p. 10747-10752.
22. Min, L., S.W. Wang, Z. Ban, and L.Q. An, *Preparation and upconversion luminescence of Y₃Al₅O₁₂:Yb³⁺, Er³⁺ transparent ceramics*. J. Rare Earths, 2006. **24**(6): p. 732-735.

23. Hinojosa, S., O. Barbosa-Garcia, M.A. Meneses-Nava, J.L. Maldonado, E. de la Rosa-Cruz, and G. Ramos-Ortiz, *Luminescent properties and energy transfer processes of co-doped Yb-Er poly-crystalline YAG matrix*. Opt. Mater., 2005. **27**(12): p. 1839-1844.
24. Patra, A., S. Saha, M. Alencar, N. Rakov, and G.S. Maciel, *Blue upconversion emission of Tm^{3+} - Yb^{3+} in ZrO_2 nanocrystals: Role of Yb^{3+} ions*. Chem. Phys. Lett., 2005. **407**(4-6): p. 477-481.
25. G.H.Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. (1968). New York: Wiley Interscience.
26. Boyn, R., *4f-4f Luminescence of Rare-Earth Centers in II-VI Compounds*. Phys. Status Solidi B, 1988. **148** Num 1: p. 11.
27. Vetrone, F., J.C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli, *Significance of Yb^{3+} concentration on the upconversion mechanisms in codoped $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanocrystals*. J. Appl. Phys., 2004. **96**(1): p. 661-667.
28. Graeve, O.A. and J.O. Corral, *Preparation and characterization of rare-earth-doped Y_2O_3 luminescent ceramics by the use of reverse micelles*. Opt. Mater., 2006. **29**(1): p. 24-30.
29. Lianhua Tian and S.-i. Mho, *Enhanced photoluminescence of $YVO_4:Eu^{3+}$ by codoping the Sr^{2+} , Ba^{2+} or Pb^{2+} ion*. J. Lumin., 2007. **122-123**: p. 99-103.
30. Maciel, G.S. and A. Patra, *Influence of nanoenvironment on luminescence lifetime of E^{3+} activated ZrO_2 nanocrystals*. J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys., 2004. **21**(3): p. 681-684.
31. Moon, B.K., I.M. Kwon, J.H. Jeong, C.-S. Kim, S.-S. Yi, P.S. Kim, H. Choi, and J.H. Kim, *Synthesis and luminescence characteristics of Eu^{3+} doped ZrO_2 nanoparticles*. J. Lumin., 2007. **122-123**: p. 855-857.
32. Qin, G., J. Lu, J.F. Bisson, Y. Feng, K.-i. Ueda, H. Yagi, and T. Yanagitani, *Upconversion luminescence of Er^{3+} in highly transparent YAG ceramics*. Solid State Commun., 2004. **132**(2): p. 103-106.
33. De, G., W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, and Y. Cui, *Upconversion luminescence properties of $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ nanostructures*. J. Lumin., 2006. **119-120**: p. 258-263.

34. Speghini, A., M. Bettinelli, P. Riello, S. Bucella, and A. Benedetti, *Preparation, structural characterization, and luminescence properties of Eu^{3+} doped nanocrystalline ZrO_2* . J. Mater. Res., 2005. **20**(10): p. 2780-2791.
35. De la Rosa, E., P. Salas, L.A. Diaz-Torres, A. Martinez, and C. Angeles, *Strong visible cooperative up-conversion emission in $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}$ nanocrystals*. J. Nanosci. Nanotechnol., 2005. **5**(9): p. 1480-1486.
36. Shionoya, S., ed. *Phosphor handbook*. second ed. Laser and Optical Science and Technology 1999, CRC Press: Boca Raton, FL. 921.
37. Chen, W., J.Z. Zhang, and A.G. Joly, *Optical properties and potential applications of doped semiconductor nanoparticles*. J. Nanosci. Nanotechnol., 2004. **4**(8): p. 919-947.
38. Capobianco, J.A., F. Vetrone, J.C. Boyer, A. Speghini, and M. Bettinelli, *Visible upconversion of Er^{3+} doped nanocrystalline and bulk Lu_2O_3* . Opt. Mater., 2002. **19**(2): p. 259-268.
39. Kapoor, R., C.S. Friend, A. Biswas, and P.N. Prasad, *Highly efficient infrared-to-visible energy upconversion in $\text{Er}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$* . Opt. Lett., 2000. **25**(5): p. 338-340.
40. Williams, D.K., B. Bihari, B.M. Tissue, and J.M. McHale, *Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ and comparison to $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**(6): p. 916-920.
41. Meltzer, R.S., W.M. Yen, H.R. Zheng, S.P. Feofilov, M.J. Dejneka, B. Tissue, and H.B. Yuan, *Effect of the matrix on the radiative lifetimes of rare earth doped nanoparticles embedded in matrices*. J. Lumin., 2001. **94**: p. 217-220.
42. Anikeeva, P.O., J.E. Halpert, M.G. Bawendi, and V. Bulovic, *Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer*. Nano Lett., 2007. **7**(8): p. 2196-2200.
43. Downing, E., L. Hesselink, J. Ralston, and R. Macfarlane, *A three-color, solid-state, three-dimensional display*. Science, 1996. **273**(5279): p. 1185-1189.
44. Chen, G.Y., G. Somesfalean, Y. Liu, Z.G. Zhang, Q. Sun, and F.P. Wang, *Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals*. Phys. Rev. B, 2007. **75**(19).

45. Vázquez., P.S. and H.J. Cordero, *Fibras ópticas Láser cómo cocinar vidrio para gnerar luz*. Materiales Avanzados, 2007. **9**: p. 5-14.
46. Zhang, Q.Y., G.F. Yang, Z.H. Jiang, and W.X. Que, *Structural and luminescence properties of transparent nanocrystalline $ZrO_2:Er^{3+}$ films*. Chin. Phys. Lett., 2006. **23**(4): p. 852-855.
47. Shen, Y.Z., C.S. Friend, Y. Jiang, D. Jakubczyk, J. Swiatkiewicz, and P.N. Prasad, *Nanophotonics: Interactions, materials, and applications (vol 104B, pg 7583, 2000)*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(47): p. 11440-11440.
48. Cordova-Martiinez, W., E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, A. Montoya, M. Avendano, R.A. Rodriguez, and O. Barbosa-Garcia, *Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions: Sm^{3+} and Tb^{3+}* . Opt. Mater., 2002. **20**(4): p. 263-271.
49. Kodaira, C.A., R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, and H.F. Brito, *Optical investigation of $Y_2O_3:Sm^{3+}$ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods*. J. Lumin., 2007. **127**(2): p. 616-622.
50. Anila, E.I., A. Aravind, and M.K. Jayaraj, *The photoluminescence of $SrS : Cu$ nanophosphor*. Nanotechnol., 2008. **19**(14).
51. Jossen, R., R. Mueller, S.E. Pratsinis, M. Watson, and M.K. Akhtar, *Morphology and composition of spray-flame-made yttria-stabilized zirconia nanoparticles*. Nanotechnology, 2005. **16**(7): p. S609-S617.
52. Wang, Y., W.P. Qin, J.S. Zhang, C.Y. Cao, Y. Jin, P.F. Zhu, G.D. Wei, G.F. Wang, and L.L. Wang, *Synthesis and green up-conversion fluorescence of colloidal $La_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}F_3/SiO_2$ core/shell nanocrystals*. J. Solid State Chem., 2007. **180**(8): p. 2268-2272.
53. McNeil, S.E., *Nanotechnology for the biologist*. J. Leukocyte Biol., 2005. **78**: p. 285-594.
54. Corstjens, P.L.A.M., S.L. Zuiderwijk, M. , K. Kardos, W.R. Abrams, R.S. Niedbala, and H.J. and Tanke, *Infrared up-converting phosphors for bioassays*. IEE Proc.-Nanobiotechnol, 2005. **Vol. 152, No. 2**: p. 64-72.

55. Wolcott, A., D. Gerion, M. Visconte, J. Sun, A. Schwartzberg, S.W. Chen, and J.Z. Zhang, *Silica-coated CdTe quantum dots functionalized with thiols for bioconjugation to IgG proteins*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(11): p. 5779-5789.
56. Graf, C., D.L.J. Vossen, A. Imhof, and A. van Blaaderen, *A general method to coat colloidal particles with silica*. Langmuir, 2003. **19**(17): p. 6693-6700.
57. Scholz, S. and S. Kaskel, *Surface functionalization of ZrO₂ nanocrystallites for the integration into acrylate nanocomposite films*. J. Colloid Interface Sci. **In Press, Accepted Manuscript**.
58. Lange, K.R., *Surfactants A Practical Handbook*. 1999, Munich: Carl Hanser Verlag.
59. Tai, C.Y. and B.Y. Hsiao, *Characterization of zirconia powder synthesized via reverse microemulsion precipitation*. Chem. Eng. Commun., 2005. **192**(10-12): p. 1525-1540.
60. Fang, X.L. and C.F. Yang, *An experimental study on the relationship between the physical properties of CTAB/hexanol/water reverse micelles and ZrO₂-Y₂O₃ nanoparticles prepared*. J. Colloid Interface Sci., 1999. **212**(2): p. 242-251.
61. Alessandri, I., L. Armelao, E. Bontempi, G. Bottaro, L.E. Depero, F. Poli, and E. Tondello, *Sol-gel synthesis and characterization of lamellar mesostructured titania films*. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 2005. **25**(5-8): p. 560-564.
62. Aguirre, C.M., T.R. Kaspar, C. Radloff, and N.J. Halas, *CTAB mediated reshaping of metallodielectric nanoparticles*. Nano Lett., 2003. **3**(12): p. 1707-1711.
63. Yu, X.B., L.Z. Yang, S.P. Yang, and P.L. Zhou, *Morphological control and photoluminescence of ZnS : Mn microstructure*. J. Mater. Res., 2007. **22**(5): p. 1207-1213.
64. Lopez-Luke, T., E. De la Rosa, D. Solis, P. Salas, C. Angeles-Chavez, A. Montoya, L.A. Diaz-Torres, and S. Bribiesca, *Effect of the CTAB concentration on the upconversion emission of ZrO₂:Er³⁺ nanocrystals*. Optical Materials, 2006. **29**(1): p. 31-37.

65. Graeve, O.A., S. Varma, G. Rojas-George, D.R. Brown, and E.A. Lopez, *Synthesis and characterization of luminescent yttrium oxide doped with Tm and Yb*. J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**(3): p. 926-931.
66. D.G. Lamas, A.M. Rosso, M. Suarez Anzorena, M.G. Bellino, M.D. A. Fernández, N.E. Cabezas, W.d.R. y, and A.F. Craievich, Retencion de la fase tetragonal en polvos nanocristalinos de ZrO pura. CONGRESO CONAMET/SAM 2004.
67. De la Rosa, E., L.A. Diaz-Torres, P. Salas, and R.A. Rodriguez, *Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO₂ nanophosphor*. Optical Materials, 2005. **27**(7): p. 1320-1325.
68. Jia, R., W. Yang, Y. Bai, and T. Li, *Upconversion photoluminescence of ZrO₂:Er³⁺ nanocrystals synthesized by using butadinol as high boiling point solvent*. Opt. Mater., 2006. **28**(3): p. 246-249.
69. De, G., W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, and Y. Cui, *Effect of OH- on the upconversion luminescent efficiency of Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanostructures*. Solid State Commun., 2006. **137**(9): p. 483-487.
70. Bahadur, P., *Block copolymers- Their microdomain formation (in solid state) and surfactant behaviour (in solution)*. Curr. Sci., 2001. **80** No. 8.
71. Karagunduz, A., K.D. Pennell, and M.H. Young, *Influence of a nonionic surfactant on the water retention properties of unsaturated soils*. Soil Sci. Soc. Am. J., 2001. **65**((5)): p. 1392-1399.
72. Solis, D., *Luminescence properties of ZrO₂:Yb³⁺-Er³⁺ nanocrystals*, in *Photonics*. 2006, Centro de Investigaciones en Optica (Master thesis): Leon, Gto. p. 106.
73. Cullity, B.D., ed. *Elements Of X Ray Diffraction*. first ed. Metallurgy, ed. M. Cohen. 1956, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.: Massachusetts.
74. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, ed. n. Edition. 1998, Chichester, New York, Brisbane, Toronto: Jhon Wiley & Sons Ltd.
75. Lopez-Luke, T., E. De la Rosa, P. Salas, C. Angeles-Chavez, L.A. Diaz-Torres, and S. Bribiesca, *Enhancing the up-conversion emission of ZrO₂:Er³⁺ nanocrystals prepared by a micelle process*. J. Phys. Chem. C, 2007. **111**(45): p. 17110-17117.

76. Angeles-Chavez, C., P. Salas, T. Lopez-Luke, and E. De la Rosa, *Solid solution in the Er_2O_3 - ZrO_2 system by HAADF-STEM and HRTEM studies*. Materials Characterization, 2007.
77. Vetrone, F., J.C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli, *Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and bulk $Y_2O_3 : Er^{3+}$* . Chem. Mater., 2003. **15**(14): p. 2737-2743.
78. Guo, H., M. Yin, N. Dong, M. Xu, L. Lou, and W. Zhang, *Effect of heat-treatment temperature on the luminescent properties of $Lu_2O_3:Eu$ film prepared by Pechini sol-gel method*. Appl. Surf. Sci., 2005. **243**(1-4): p. 245-250.
79. Christensen, H.P., D.R. Gabbe, and H.P. Jenssen, - *Fluorescence lifetimes for neodymium-doped yttrium aluminum garnet and yttrium oxide powders*. 1982. - **25**(- 3).
80. Meltzer, R.S., S.P. Feofilov, B. Tissue, and H.B. Yuan, *Dependence of fluorescence lifetimes of $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium*. Phys. Rev. B, 1999. **60**(20): p. R14012-R14015.
81. Hai Huang, W.S.C. Guo Qin Xu, Leong Ming Gan, and and Chwee Har Chew, *Synthesis and characterization of $Eu:Y_2O_3$ nanoparticles*. Nanotechnol., 2002. **13** (No 3): p. 318-323.
82. Pramod K. Sharma, M. H. Jilavi, R. Nass, and H. Schmidt, *Tailoring the particle size from μm to nm scale by using a surface modifier and their size effect on the fluorescence properties of europium doped yttria*. J. Lumin., 1999. **Volume 82**, (3): p. 187-193.
83. Verstegen JMPJ, Radielovic D, and Vrenken LE, *A Survey of a Group of Phosphors, Based on Hexagonal Aluminate and Gallate Host Lattices*. J. Electrochem Soc., 1974. **121**: p. 1627.
84. Kim, K.N., J.K. Park, K.J. Choi, J.-M. Kim, and C.H. Kim, - *Luminescent Properties of $CaSe_{1-x}S_x:Eu$ and Application in LEDs*. Electrochem. Solid-State Lett., 2006. - **9**(- 8): p. - G262-264.
85. Hui-Li Li, Xue-Jian Liu, Rong-Jun Xie, Guo-Hong Zhou, Naoto Hirosaki, Xi-Peng Pu, and a.L.-P. Huang, *Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Phosphors and Optically Transparent Ceramics Prepared from Powder*

- Precursors by a Urea Homogeneous Precipitation Method*. Jpn. J. Appl. Phys. , 2008. **47**: p. 1657-1661.
86. Burda, C., X. Chen, R. Narayanan, and M.A. El-Sayed, *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes*. Chem. Rev., 2005. **105**(4): p. 1025-1102.
 87. Changfeng Wu, Weiping Qin , Guanshi Qin ; Dan Zhao , Jisen Zhang , Shihua Huang, Shaozhe Lü , Huang Qin Liu, and Haiyan Lin *Photoluminescence from surfactant-assembled Y₂O₃:Eu nanotubes*. Appl. Phys. Lett., 2003. **82**(4): p. 520-522.
 88. Gao, L., W. Li, J. Wang, and J.K. Guo, *Influence of Some Parameters on the Synthesis of ZrO₂ Nanoparticles by Heating of Alcohol-aqueous Salt Solutions*. J. Nanopart. Res., 1999. **1**(3): p. 349-352.
 89. Yoon, M.-J., J.-H. In, H.-C. Lee, and C.-H. Lee, *Comparison of YAG:Eu phosphor synthesized by supercritical water and solid-state methods in a batch reactor*. Korean J. Chem. Eng., 2006. **23**(5): p. 842-846.
 90. Robinson, J.W., *Practical Handbook of Spectroscopy*. 1991, Boca Raton, Florida: CRC Press. 944 pages.
 91. Van De Rijke F, Zijlmans H, Li S, Vail T, Raap AK, Niedbala RS, and Tanke HJ, *Up-converting phosphor reporters for nucleic acid microarrays*. Nat Biotechnol., 2001. **19**(3): p. 273-6.
 92. Zhu, L., J. Meng, and X. Cao, *Synthesis and photoluminescent properties of silica-coated LaCeF₃:Tb nanocrystals*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(2): p. 383-386.
 93. Wang, Y., W. Qin, J. Zhang, C. Cao, J. Zhang, uuml, Shaozhe, Y. Jin, G. Wei, G. Wang, and L. Wang, *Photoluminescence of Eu(DBM)₃Phen-embedded Silica Nanospheres Synthesized in Microemulsion*. Chem. Lett., 2007. **36**(1): p. 86-87.
 94. **M. Q. Tan**, Z. Q. Ye, G. L. Wang, and J. L. Yuan, *Preparation and. time-resolved fluorometric application of luminescent. europium nanoparticles*. Chem. Mater., 2004. **16**: p. 2494.
 95. Santra, S., P. Zhang, K. Wang, R. Tapeç, and W. Tan, *Conjugation of Biomolecules with Luminophore-Doped Silica Nanoparticles for Photostable Biomarkers*. Anal. Chem., 2001. **73**(20): p. 4988-4993.

96. Lili CUI, Jiemin LIU , Huili FAN, Xiaowei XU, Min YANG, and J. XIAO, *Surface modification of an up-conversion luminescence material by overcoating with SiO₂ and its characterization*. Rare Metals, 2007. **26**(3): p. 276-279.
97. Pushpal Ghosh, S. Sadhu, and a.A. Patra, *Preparation and photoluminescence properties of Y₂SiO₅:Eu³⁺ nanocrystals*. Phys. Chem. Chem. Phys, 2006. **8**: p. 3342.